

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002310

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-074238  
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月16日  
Date of Application:

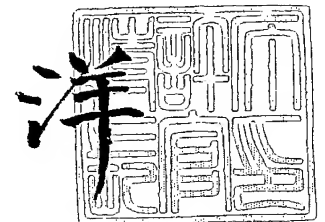
出願番号 特願2004-074238  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-074238]

出願人 東レ株式会社  
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 20X05780-A  
【提出日】 平成16年 3月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61K 7/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
    【氏名】 松名瀬 武雄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
    【氏名】 成瀬 恵寛  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内  
    【氏名】 越智 隆志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
    【氏名】 村上 確司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
    【氏名】 野中 修一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003159  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
    【氏名又は名称】 東レ株式会社  
    【代表者】 榊原 定征  
    【電話番号】 077-533-8172  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005186  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1～200 nm、該単繊維比率の和Paが60%以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。

**【請求項 2】**

溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の配合溶液。

**【請求項 3】**

濾水度が350以下の繊維を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の配合溶液。

**【請求項 4】**

繊維の含有量が5 wt %以下であることを特徴する請求項1～3のいずれかに記載の配合溶液。

**【請求項 5】**

繊維が繊維長5 mm以下の短繊維であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の配合溶液。

**【請求項 6】**

熱可塑性高分子が、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、フッ素系高分子、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の配合溶液。

**【請求項 7】**

熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1～200 nm、該単繊維比率の和Paが60%以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。

**【請求項 8】**

溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項7記載の乳液。

**【請求項 9】**

濾水度が350以下の繊維を含むことを特徴とする請求項7または8記載の乳液。

**【請求項 10】**

繊維の含有量が5 wt %以下であることを特徴する請求項7～9のいずれかに記載の乳液。

**【請求項 11】**

繊維が繊維長5 mm以下の短繊維であることを特徴とする請求項7～10のいずれかに記載の乳液。

**【請求項 12】**

熱可塑性高分子が、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、フッ素系高分子、ポリ乳酸、ポリビニルアルコール及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項7～11のいずれかに記載の乳液。

**【請求項 13】**

熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が1～200 nm、該単繊維比率の和Paが60%以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。

**【請求項 14】**

溶媒が水、油および有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13記載のゲル状物。

**【請求項 15】**

濾水度が350以下の繊維を含むことを特徴とする請求項13または14記載のゲル状物。

**【請求項 16】**

繊維の含有量が5 wt %以下であることを特徴する請求項13～15のいずれかに記載のゲル状物。

**【請求項 17】**

繊維が繊維長 5 mm 以下の短繊維であることを特徴とする請求項 13～16 のいずれかに記載のゲル状物。

【請求項 18】

熱可塑性高分子が、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、フッ素系高分子、ポリ乳酸、ポリビニルアルコールおよびそれらの誘導体からなる群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 13～17 のいずれかに記載のゲル状物。

【請求項 19】

請求項 1～18 のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物を用いてなる化粧品。

【請求項 20】

水、油及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種の中で、繊維集合体を直接叩解することを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の配合溶液、乳液またはゲル状物の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】配合溶液、乳液またはゲル状物およびその製造方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、化粧品分野、塗料分野、医療分野用、電子材料分野などの分野において有用な合成高分子のナノファイバーを配合した溶液、乳液、ゲル状物及びこれらを用いた化粧品や塗料などの各種製品やその製造方法を提供する。

## 【背景技術】

【0002】

化粧品は、最近多様な機能が提案されるようになっている。健康な肌の維持がし易く、肌への密着性が良好でかつ洗い落としも良好な化粧品、コラーゲン、ヒアルロン酸、スクワラン尿素などの老化や角質化防止やアラントインなどのような肌荒れ防止可能な化粧品、ベンゾフェノンや酸化亜鉛のような紫外線吸収剤による黒化やシミ、ソバカス防止、アルブチンやスクワランなどのようなメラニン生成抑制剤や皮膚細胞活性化による美白化粧品、グリセリン、ヒアルロン酸、シリコン、ラノリンなどの保湿剤や湿潤剤でしっとりとしてみずみずしい肌の保持可能な化粧品、有機物などによる化粧もち向上可能な化粧品、くすみやてかりを防止可能な化粧品、透明感や色調に高級感を表現可能な化粧品などがあげられる。

【0003】

このような機能を付与するために、皮膚を保護するための各種油性分、保湿剤、増粘剤、美白剤、紫外線防止剤、微粒子、色素などが水や溶媒に配合されるが、製法上、各種配合剤を均一にする分散方法や乳化配合の安定化などの課題がある。また、製品としては、化粧品における配合剤の均一性や分散性が良好でありかつそれらの長期安定性も優れていることが要求される。更に、化粧品の感触、伸びや肌触りなどのメイク時の使用感、メイク後の汗などに対する化粧もちが優れており、化粧落としが容易であることが要求される。

【0004】

従来の化粧品においては、界面活性剤や天然の分散剤を使用したり、無機粒子、高分子粒子、高分子ゲル、天然ゲル、コラーゲンなどの基材に配合剤を担持させたり、アクリルアミド系の高分子増粘剤などで分散させたりすることによって、各種配合剤の均一分散性、安定性を向上し、化粧品の上記各種課題について検討されている。

【0005】

最近化粧品において、配合剤として油成分を分散する場合（例えば、特許文献1、2、3）、その油成分微粒子の粒径を $1\mu\text{m}$ 以下にする油成分のマイクロ分散技術が検討されている。また、配合剤が無機微粒子の場合（例えば、特許文献4、5、6、7、8）、微粒子の直径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子（以下、ナノ微粒子という。）の配合技術が検討されるようになっている。このような油成分微粒子、固形成分微粒子の均一分散は、脂質の種類選択や最近の界面活性剤の最適化による表面張力制御などの従来の方法によってある程度は改善が可能である。しかし、その長期安定性は微粒子の直径が小さくなるほど難しく、特にナノ微粒子になると非常に凝集し易く、分散するよりも逆にミクロンサイズに2次凝集した粒子を形成し沈殿するなど、ナノ微粒子本来の配合の目的が達成できない問題が生じている。

【0006】

配合剤や微粒子の均一分散性を向上したり、分散の長期安定化するために、グリセリン類（例えば、特許文献9、10）やアクリルアミド類（例えば、特許文献11、12）なども検討されているが、この分散剤自身の分散性、安定性が十分でない場合がある。例えば、アクリルアミドの直径が $50\sim 1000\text{nm}$ の水中油型エマルジョン（例えば、特許文献13）が開示されている。このような分散剤は、微粒子化にすることによって、肌への塗布時の伸びがよく肌触りにも優れるが、アクリルアミド自身の性質による使用時のベタつき感があり、爽やかさ、清涼感、ナチュラル感が損なわれる欠点があり十分な対応が

できなかった。

【0007】

このため、配合剤や微粒子の均一分散性及長期安定性が良好で、これらの肌への密着性が良好で、しかもなめらかで伸びがよく肌触りに優れ、さらに使用時のベタツキ感がなく、爽やかさ、清涼感、ナチュラル感にも優れた素材が求められていた。

【0008】

このような素材として従来から、タルク、ベントナイトなどの粘土素材や無機粒子を担持体として配合剤を付着させ分散させる方法が提案されているが、担持体の粒径が数 $\mu\text{m}$ 以上と大きいと、化粧品中に均一に分散することが困難であるだけでなく、粒径が大きいため化粧品にザラツキ感があり、爽やかさ感やナチュラル感が損なわれる問題があった。

【0009】

他の方法として、上記有機微粒子や無機微粒子と異なる配合剤として、最近、コラーゲン繊維などの天然繊維を配合した化粧品が検討されている（例えば、特許文献14、15、16）。これらは、コラーゲンを低分子量化したり、化学修飾を施すことにより皮膚に浸透や吸収をし易く改質する材料であって、繊維本来の担持体としての形態、機能としての作用は小さい。また、絹フィブロイン繊維の微細化した検討例（例えば、特許文献17）も開示されているが、繊維長は、1～200 $\mu\text{m}$ の短繊維になるが、直径は10 $\mu\text{m}$ 程度であり、微細な繊維というよりも10 $\mu\text{m}$ 以上の絹粉末というべきものであるため、粒子としては大きいもので、絹粉末自身の分散が悪くかつ分散沈殿しやすく、他のナノ微粒子を担持分散する材料として不十分であった。他にセルロース繊維の例もあるが、天然フィブリルの場合フィブリル繊維の直径のバラツキが1/10～1/100と大きく、太径のものと細径のものを均一に分散することは非常に困難であり、また、太径のものは沈降しやすく、微粒子を分散するよりもむしろ一緒に沈降するという欠点もあった。また、保存中にカビが発生したり、繊維自体の剛性が高く柔軟性が不足し皮膚を刺激し易いなどの欠点があった。

【0010】

一方、合成高分子からなる極細繊維を利用してベルベット調の艶や幼児の産毛調の自然艶を得ることを目的としたもの「超極細繊維を配合した化粧料」（例えば、特許文献18）も開示されている。ここで用いられた極細繊維の繊維長は50 $\mu\text{m}$ 以下と短いものの、その繊維直径は2 $\mu\text{m}$ （0.055d tex）と、化粧品としては特殊なメイク以外ではまだその繊維が太く、柔軟性が不足し、肌とのなじみが悪く違和感があり、また、繊維自体の水や油剤への分散性や微粒子とのなじみも不十分であった。このため、織物、編物、不織布などでは超極細繊維として利用されているとしても、化粧品分野ではまだ細さと柔軟性が不足するため適用は困難であった。

- 【特許文献1】特開平10-147506号公報
- 【特許文献2】特開2001-214081号公報
- 【特許文献3】特開2001-261526号公報
- 【特許文献4】特開平05-186323号公報
- 【特許文献5】特開2000-264632号公報
- 【特許文献6】特開平07-002639号公報
- 【特許文献7】特開2001-089314号公報
- 【特許文献8】特開2003-300844号公報
- 【特許文献9】特開平07-185294号公報
- 【特許文献10】特開2000-128760号公報
- 【特許文献11】特開平06-211626号公報
- 【特許文献12】特開平10-067685号公報
- 【特許文献13】特開平10-087428号公報
- 【特許文献14】特開昭55-28947号公報
- 【特許文献15】特開昭63-215770号公報

- 【特許文献 16】特開平 08-27192 号公報  
【特許文献 17】特開平 11-100510 号公報  
【特許文献 18】特開 2001-64153 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、均一分散性や分散の長期安定性に優れ、しかも化粧品として優れた特性を有する配合溶液、乳液およびゲル化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題を解決するため、本発明は次の構成を有するものである。

(1) 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が 1~200 nm、該単繊維比率の和 Pa が 60% 以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液。

(2) 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が 1~200 nm、該単繊維比率の和 Pa が 60% 以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とする乳液。

(3) 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が 1~200 nm、該単繊維比率の和 Pa が 60% 以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とするゲル状物。

(4) 前記配合溶液、前記乳液または前記ゲル状物を用いてなる化粧品。

(5) 水、油及び有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種の中で、繊維集合体を直接叩解することを特徴とする前記配合溶液、前記乳液または前記ゲル状物の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、最近の化粧品、医療品や他の分野において、ナノメートルのサイズの直径を有する繊維（以下、ナノファイバーという。）を溶液や乳液、ゲル状物に配合することによって、1  $\mu$ m 以下のマイクロ微粒子やナノメートルレベルの超微粒子の貴金属、金属酸化物、高分子微粒子などを均一に分散できるだけでなく、その分散を長期に安定化できる。

【0014】

また、数  $\mu$ m 以上の直径を有する従来の繊維を化粧品に配合するとザラザラ感や痛みを感じ実用的な配合剤にならなかったが、本発明で用いられるナノファイバーは、肌表面のしわスジより細く肌へのなじみが良好で、肌にソフトで自然な感触のある配合材である。そして、ナノファイバーを配合することによって、化粧品の滑り性や保水性、保湿性、伸び、パック性が良好で、化粧もちも向上し、数  $\mu$ m 以上の直径を有する従来の繊維にはない機能が得られる。このため、本発明は、ナノファイバーの細さ、比表面積などの特徴を活かし、化粧水、ローション、液状ファンデーション、シャンプー、リンスなどの溶液タイプ、通常乳液、コールドクリーム、クレンジングクリーム、シェービングクリーム、ヘアークリームなどの乳液、パック用や軟膏用ゲル、整髪用ゲル、洗顔用ゲル剤、石鹸用ゲル、パック材などに配合し、多くの種類の化粧品に適用することができる。

【0015】

さらにまた、ナノファイバーによる分散性、均一性、保存性などの安定性向上効果は、単に、化粧品にとどまらず、軟膏や湿布液、細胞用基材、蛋白吸着材などの医療用分野、電池用電解質材や燃料電池の触媒担持、ケミカルフィルター用の触媒用担持体用材料や有害ガスの吸着材などの電子基材や電子関連装置分野、各種フィラーや顔料を配合した塗料、接着剤や壁材用コート材などの建築資材分野、浄化用フィルターや浄化フィルター用の活性炭や酸化チタンなどの微粒子の担持体など工業資材分野、絵画用絵の具などでも有効である。

【0016】

そしてさらにまた、従来の通常の合成繊維や極細繊維では対応が難しい分野において、



本発明のナノファイバーを配合した溶液、乳液、ゲル状物は、各種物質（例：微粒子、化学物質、蛋白、病原菌など）の吸着性や吸収性、生態的適合性や相溶性などナノメートルレベルでの表面活性や該表面の化学的相互作用が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0018】

熱可塑性高分子としては、ポリエステル（PES）系やポリアミド（PA）、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド（PPS）等が挙げられる。PESとしてはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ乳酸（PLA）などが挙げられる。また、PAとしてはナイロン6（N6）、ナイロン66（N66）、ナイロン11（N11）などが挙げられる。また、ポリオレフィンとしては、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（Pst）などが挙げられる。上記した熱可塑性高分子以外にも、フェノール樹脂やポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリスルホン、フッ素系高分子やそれらの誘導体を用いることももちろん可能である。

【0019】

これらの高分子の中でも、耐熱性の点から、融点165℃以上のものが好ましい。より好ましくは、PESやPAに代表される重縮合系高分子の中で高い融点を有するものである。例えば、PPは165℃、PLAは170℃、PA系高分子のN6は220℃、PETは255℃である。また、高分子には微粒子、難燃剤、帯電防止剤等の配合剤を含有させてもよい。また、溶融紡糸の容易性の観点から、融点が300℃以下の高分子が好ましい。

【0020】

本発明で用いる繊維は、単繊維の数平均直径が1～200nmである。そして、本発明では、この単繊維直径の平均値およびバラツキが重要である。溶液や乳液、ゲルへの均一な分散性および長期安定性を向上させるためには、数平均による単繊維の直径は1～200nmとすることが重要である。数平均による単繊維の直径は好ましくは1～150nm、より好ましくは1～100nmである。

【0021】

ここで、単繊維直径の平均値は、後述する実施例の欄の測定法「G. 合成紙のSEM観察」および「H. 合成紙ナノファイバーの単繊維数平均直径」によって評価され、単繊維直径のバラツキは、「G. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーのSEM観察」、「I. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバー単繊維比率の和Paの評価」および「J. 溶液、乳液、ゲル状物中のナノファイバーの単繊維直径の集中度指数Pbの評価」によって表される。

【0022】

単繊維数平均直径は、表面のナノファイバーを超高分解能走査型電子顕微鏡で観察し、同一表面内で無作為抽出した30本の単繊維数平均直径を測定し、さらに、サンプリングを10回行い各30本の単繊維直径のデータを取り、合計300本の単繊維直径のデータからその単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径」とする。単繊維数平均直径の分布表を作成するため、単繊維直径 $\phi$ を任意の区分（ $n$ 個）に分割し、各区分の両端の平均値を $\phi_i$ とする。該区分のナノファイバー各々の直径区分 $\phi_i$ （ $i=1\sim n$ ）に対する頻度数 $f_i$ を測定し分布表を作成する。単繊維数平均直径 $\phi$ が200nm以下の場合、1区画は1～10nmとして、 $n$ は10～50区分とすることができる。（なお、単繊維数平均直径 $\phi$ が200nm以上の場合、1区画は下記平均 $\phi_m$ の1/10間隔以下として、 $n$ は10区分～30区分とすることができる）。

【0023】

この分布表から、数平均単繊維数平均直径を $\phi_m$ を求める。

【0024】

$$\phi m = \Sigma (\phi i \times f i) / N \quad (i = 1 \sim n) \quad (1)$$

$$\text{但し、} N = \Sigma f i \quad (i = 1 \sim n) \quad (2)$$

次に、単繊維直径のバラツキを評価する「単繊維比率の和 P a」と「集中指数 P b」について説明する。

#### 【0025】

また、同じ区画に入る単繊維直径  $\phi i$  を持つナノファイバーの頻度  $f i$  を数え、その積を直径の総合計  $N$  で割ったものをその単繊維直径の比率を  $P i$  とする。 $P i$  を 1 から 200 nm の区画  $r$  まで単純に積算すれば  $P a$  を求めることができる。

#### 【0026】

$$P a = \Sigma (f i) / N \quad (i = 1 \sim r) \quad (3)$$

具体的には、区画 1 から 200 nm の区画番号  $r$  までの個々の  $f i / N$  比率を加算すれば良い。本発明のナノファイバーでは  $P a$  が 60 % 以上であることが重要であり、65 % 以上であることが好ましく、70 % であることがより好ましい。 $P a$  は大きいほどバラツキが小さいことを示す。

#### 【0027】

次に、単繊維数平均直径の集中度指数  $P b$  は、繊維直径の平均直径付近の集中度を示す。単繊維数平均直径で得られた各区画  $\phi i$  の頻度数  $f i$  を利用し、該データを基に「該直径  $\phi i$  の 2 乗値  $\chi i$  の区画に対する頻度数  $f j$  の分布表を作製する。次に、 $\chi i$  に対する「該頻度数  $f j$  を積算した値  $P j$  の表を予め作成する。

#### 【0028】

$$P j = \Sigma (f j) / N \quad (j = 1 \sim n) \quad (4)$$

直径  $\phi$  の 2 乗  $\chi i$  は繊維（円筒形）の重量に比例するので、後述の (6) 式からわかるように  $d t e x$  即ち繊維度に対する分布に対応する。 $\chi i$  に対する「積算頻度数  $P j$ 」をマイクロソフト社製エクセル（E x c e l、商品名）で  $P j$  のグラフを作成した後、近似関数  $Q$  ( $\chi i$  の 4 から 6 次関数) を作成する。 $\chi i$  について、 $\phi m$  に 15 nm プラスした値の 2 乗の  $\chi$  の値を  $\chi a$  とし、 $\phi m$  に 15 nm マイナスした値の 2 乗の  $\chi$  の値を  $\chi b$  とすると、直径の集中度指数  $P b$  は下記式から求められる。

#### 【0029】

$$P b = Q (\chi a) - Q (\chi b) \quad (5)$$

本発明で用いる単繊維の直径が 1 ~ 200 nm の繊維は、全単繊維の 50 wt % 以上が繊維数平均直径との差で 30 nm に入るように制御されることである。即ち、 $P b$  が、50 % 以上であることを意味している。 $P b$  が 50 % 以上であればよく、60 % 以上がさらに好ましく、70 % 以上がさらに好ましい。なお、 $P b$  は直径の 2 乗に対する分布であり、繊維度分布に対応し、重量比率に対応する。このバラツキは中心繊維度付近へのバラツキの集中度を意味しており、集中度指数  $P b$  が高いほどバラツキが小さいことを意味している。実際の単繊維数平均直径  $\phi m$ 、単繊維比率の和  $P a$ 、単繊維直径集中度指数  $P b$  の実際の測定法は実施例に示した。

#### 【0030】

本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物は、ナノファイバーと溶媒で構成されている。また、溶媒は、水及び／又は油及び／又は有機溶媒（乳液を含む）の組みあわせの溶媒を使用することができる。油としては、アマニ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ヒマワリ油、菜種油、ゴマ油、大豆油、カカオ油、ヤシ油、パーム油、モクロウなどの天然油やパラフィン、ワセリン、セレシン、流動パラフィン、スクワラン、ワックス、高級脂肪酸、シリコーン油、架橋シリコーン油などがあり、単独でも 2 種類以上の組み合わせでも使用可能である。また、有機溶媒としては、アルコール類、エステル類、グリコール類、グリセリン類、ケトン類、エーテル類、アミン類、乳酸・酪酸などの低級脂肪酸類、ピリジン、テトラヒドロフラン、フルフリルアルコール、アセトニトリル類、乳酸メチル、乳酸エチルなどがあり、単独でも 2 種類以上の組み合わせでも使用可能である。

#### 【0031】

本発明で用いる単繊維の直径が 1 ~ 200 nm の繊維は、溶媒中の分散性を向上させる

点から濾水度が350以下であることが好ましい。200以下がさらに好ましく、100以下が更に好ましい。

#### 【0032】

次に、本発明で用いる単繊維の直径が1～200nmの繊維と従来の合成繊維と比較する。直径が10 $\mu$ m以上の繊維（以下、通常繊維という。）、直径が0.2 $\mu$ mを超えて10 $\mu$ m以下である繊維（以下、極細繊維という。）の2種類の従来の繊維、直径が0.2 $\mu$ m以下である本発明で用いる繊維（ナノファイバーA、B）に区別され、表1に各繊維の代表的な繊維直径の例を示した。

#### 【0033】

通常よく用いられる繊維の繊度（d t e x）と単繊維の直径 $\phi$ （ $\mu$ m）との間には下記（6）式が成立する。

#### 【0034】

$$\phi = 10 \times (4 \times \text{d t e x} / \pi / \rho)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、d t e x：長さ10000mで1gの重さとなる繊維の太さ（JIS L 0101）

また、比重が1.14（ナイロン6相当）で換算すると、単繊維の直径 $\phi$ （ $\mu$ m）は次式で求められる。

#### 【0035】

$$\phi_{n6} = 10.6 \times (\text{d t e x})^{1/2}$$

#### 【0036】

#### 【表1】

【表1】繊維の種類による直径及び0.01%溶液中1ccあたりの本数の比較

繊維の種類	繊維直径 ( $\mu$ m)	本数 (0.01%*1cc中)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	アスペクト比 (2mm長)
通常繊維	20	160	0.035	100
極細繊維	2.0	1.6万	0.350	1000
ナノファイバーA	0.2	160万	3.500	10000
ナノファイバーB	0.06	1800万	10.500	33000

#### 【0037】

従来の繊維として通常繊維と極細繊維（以下、これらを総称して従来繊維という。）、本発明で用いる直径が1～200nmの繊維として直径200nmのナノファイバーAと直径60nmのナノファイバーBを表1に示した。ここでいう繊維直径は、前述（1）式で定義された単繊維数平均直径 $\phi$ mであり、後述の実施例に測定法を示すように、厳密には高分解能電子顕微鏡から測定される。

#### 【0038】

表1には2mmにカットされた繊維について、0.01%濃度の水溶液または化粧水1mlあたりに含まれる本数と比表面積を比較して示した。通常繊維の場合160本、極細繊維の場合1万6千本という従来繊維に比較し、ナノファイバーAで160万本、更に細いナノファイバーBで1800万本と、本数が極めて多い。

#### 【0039】

微小な繊維直径、大きな比表面積などの特徴を活かし、本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物を単独あるいは複合することで、以下のように様々な化粧品を得ることができる。化粧品としては、化粧水類（例：一般化粧水、オーデコロン、アフターシェービングローション、日焼け止めローションなど）、クリーム乳液類（例：一般化粧乳液、アフターシェービングクリーム、クレンジングクリーム、コールドクリーム、シェービングクリームハンドクリーム、日焼け止めクリームなど）、ファンデーション類（例：液状ファンデーション、クリーム状ファンデーション、固状ファンデーションなど）、おし

ろい類（例：クリーム状おしろい、固形おしろい、粉おしろい、ベビーパウダー、ボディーパウダーなど）、頭髮用化粧品類（例：頭髮油、セットローション、チック、ヘアークリーム、ヘアートニック、ヘアーリキッド、ヘアースプレー、ポマードなど）や洗剤化粧品類（例：シャンプー、リンス、化粧用石鹸類、メイク落とし材（剤）など）、口紅類（例：口紅、リップクリームなど）、パック類、眉目類化粧品類（例：アイシャドー、アイライナー、アイクリーム、頬紅、マスカラ、眉墨など）、美爪エナメル類、歯磨き類、軟膏用ゲルなどの化粧品の種類によって、ナノファイバーの溶液、乳液、ゲル状物を挙げることができる。

#### 【0040】

ところで、分散径がミクロンレベルの大きさの油分や数nm～数100nmのナノレベルの貴金属や他の配合剤の超微粒子などが含まれている化粧水や乳液において各種分散剤を添加しても、非常に凝集し易く分散性を均一性にするのは難しいものであった。また、均一に分散したとしても長期間保存すると分散の均一性が低下したり、凝集し分離する場合もあった。一端分離してしまうと瓶をよく振って内容物を攪拌しても、初期のように微粒子が分散した状態にもどすことは困難であった。この現象は水溶液だけでなく、乳液やゲル状態でも発生するので、化粧品分野において、微粒子を均一に分散し、長期にわたって保存できるように分散を安定化することが求められていた。

#### 【0041】

この点、本発明のナノファイバー配合溶液、乳液、ゲル状物を用いることによって、上記課題を解決できる。本発明のナノファイバー配合溶液は、表1に示すように、ナノファイバーは1mlあたり、1800万本の繊維を含み、かつ比表面積も非常に大きな繊維である。また、ナノファイバーは、カット繊維長が2mmの場合、表1のように繊維長/繊維径のアスペクト比が10000～33000倍になり、非常に長い繊維である。このため、該ナノファイバーを水溶液や乳液、ゲル中に添加すると、ナノファイバー表面上に、上記したミクロンレベルの微粒子やナノ微粒子などを均一に担持できるのである。これにより、比重の大きな貴金属微粒子や紫外線遮蔽剤などの各種配合微粒子をナノファイバーを利用することで凝集することなくバラバラ分散させたり、微粒子同士の凝集を防止することができるのである。また、溶液中で軽く凝集しフロックやクラスター状になり始めた微粒子に対して、細くて長いナノファイバーが動くことによって、これらが攪拌、あるいははしごかれてフロックやクラスターが破壊され均一な分散を行うこともできる。

#### 【0042】

また、細くて長いナノファイバーが、1ml当たり1800万本も存在し、さらにその繊維がバラバラで液中に分散していることは、配合溶液や乳液、ゲル中の空間を非常に微細に区画して広がっていることになり、その表面に擬着する微粒子も均一に分散されることになる。また、分散したナノファイバーは繊維同士には絡みや擬着があり、ナノファイバーのネットワーク状の空間が形成されている。このネットワーク状態は長期的に非常に安定であるため、油滴、乳液などの液体超微粒子や比重の大きな貴金属微粒子や紫外線遮蔽剤などの各種配合微粒子を長期間安定して保管が可能となる。

#### 【0043】

また、通常の分散剤やpH調整では分散の安定性が低い乳液や溶媒を安定化させたり、微粒子配合剤の分散を安定化するために、ナノファイバーを配合することは非常に有効である。溶液、乳液、ゲル状物の場合、添加するナノファイバー濃度は、5wt%以下という少量添加でも十分な効果を発揮するが、1.0wt%～0.0001wt%添加とすることがより好ましく、0.3～0.003wt%添加することがさらに好ましい。表1のごとく、0.01wt%でも、直径が60nmのナノファイバーの場合、1800万本の多数の繊維が含有されているので、このような低濃度でも分散性、長期間分散安定化には有効である。もちろん微粒子の種類、濃度、保存期間、他の配合剤の影響など考慮し、添加量を調整可能である。

#### 【0044】

本発明で用いられる単繊維直径が1～200nmの繊維は、繊維長が5mm以下の短繊維

維であることが好ましい。繊維長が5mmを超えると、ナノファイバー同士が過度に絡み合いやすくなるため、分散性が低下する場合がある。このため、ナノファイバー含有乳液やゲル状物にナノファイバーを良好に分散するためには、ナノファイバーの長さは2.0～0.05mmとすることが好ましく、さらにゲル状物とする場合にはナノファイバーの長さは1.0～0.2mmが好ましく、乳液とする場合にはナノファイバーの長さは0.8～0.05mmが好ましい。特に、粘性が大きな油やゲル状物へナノファイバーを分散させる場合には、凝集が起こり易いため、少量ずつ添加することが好ましい。また、ゲル状物の場合にはニーダーや2軸混合機などの剪断力の強い混合機で混合することも好ましい。

#### 【0045】

ナノファイバーを添加した化粧水は、透明性が良好である。透明性は、後述する実施例の欄の「O. 透明性」の測定法に従って評価する。実施例6のように繊維長が2mmで濃度が0.01%のナノファイバー水溶液は透光性は51%であり、透光性を有している。ナノファイバーの繊維径は60nmと光の波長(400～700nm)より小さいが、繊維長は2mm(2000000nm)非常に大きい。また、表1に示したように1ml中に存在するナノファイバーの本数が1800万本と非常に多く存在しているにもかかわらず透光性は非常に良好である。これは、ナノファイバーが単繊維レベルで均一分散している効果と考えられる。さらに透光性を向上させるためには、溶液に対する繊維濃度を0.01%～1ppmにすることが好ましく、また、繊維長も0.8～0.05mmと短くすることが好ましく、0.2～0.05mmとすることがさらに好ましい。あまり低濃度化したり、短繊維化すると、ナノファイバーの分散による安定化効果が低下する。また、透光率向上のためには、適切な分散剤を利用することも効果的であり、N6ナノファイバー配合溶液にアニオン系分散剤を0.1%添加すると透光率が63%まで向上した(実施例9)。また、ナノファイバーは、繊維径が光波長より小さいので直径方向には理論的には透明であるが、繊維長が光波長より非常に長く、繊維の重なり、疑似接着、クラスター、フロック状態などの影響で透明性はかなり阻害され、乱反射も生じやすい。乱反射を防止し透明性を向上するため、ナノファイバー表面に屈折率を調整するシリコン系、フッ素系、ウレタン系、アクリル酸系ポリマーでコートまたは湿潤処理することも好ましい。

#### 【0046】

また、ナノファイバーを構成する高分子は、用途や使用目的によって選択されるが、化粧品やメディカル用途では、皮膚や人体に刺激を与えないような高分子が好ましく、特にポレオレフィン、ポリエステル、フッ素系高分子、ポリビニルアルコール(PVA)またはそれらの誘導体が好ましい。化粧用の保湿や保水用には、ポリアミド、ポリ乳酸、PVAまたはそれらの誘導体が好ましい。電池セパレータや工業用フィルターには耐薬品性の良好なポリオレフィン、フッ素系高分子またはそれらの誘導体が好ましく、塗料や壁材、コート剤などの建築用途には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミドまたはそれらの誘導体が好ましい。また、用途、使用目的によって、2種類以上の高分子を選択することも可能である。

#### 【0047】

次に、ナノファイバーの柔軟性、触感について説明する。柔軟性は材料のたわみ量によって評価でき、柔らかいものほどたわみ量は大きく、機械工学便覧(pA4-28、25、機械学会編、1963)の材料の曲げの下記(7)式によって推定される。この式で $v$ はたわみ量であり、直径 $D$ の4乗に反比例し大きくなる( $w$ :荷重、 $E$ :材料の弾性率)。

#### 【0048】

$$v = 4 \times w \times l^3 / (3 \times E \times D^4) \quad (7)$$

ナノファイバーの柔軟性を従来繊維と比較すると、柔らかさは、繊維径を細くすることによってその4乗に逆比例し柔らかくなる。例えば極細繊維は通常繊維に対し直径が1/10であり、 $v$ は10000倍大きくなるので、柔軟性はその10000倍相当に柔らかくなる。ナノファイバーは極細繊維の直径の更に1/10～1/100の細さであり、柔

らかさは更にその1万から1億倍以上柔らかくなる。水溶液から取り出した繊維は、実際には繊維が細くなると数が増え、絡合したり、ネットワーク状になりやすいので、計算による推定通りにはならないが、直径が1/10なる毎に柔軟性は非常に向上する。

【0049】

【表2】

【表2】 繊維の種類による直径及び剛直性の比較

繊維の種類	繊維直径 ( $\mu\text{m}$ )	実施例	剛直性 (相対比)
通常繊維	20	比較例1	1
極細繊維	2.0	比較例3	$1 \times 10^{-4}$
ナノファイバーA	0.2	—	$1 \times 10^{-8}$
ナノファイバーB	0.06	実施例1	$8.1 \times 10^{-11}$

【0050】

化粧品に繊維を分散し皮膚に塗布した場合、通常の繊維では剛直で曲がりにくいため肌を刺激したり、塗布してもざらつき感が大きく全く適していない。極細繊維の場合は柔軟性については通常の繊維の場合よりも改善されるが、それでも塗布時や塗布後にまだ違和感が強いものであった。この原因は以下のように考えられる。すなわち、皮膚のシワの溝幅1～数十 $\mu\text{m}$ であり、通常の極細繊維の直径数 $\mu\text{m}$ では理論上はシワの中に入り込むことが可能であるが、実際には繊維が凝集し大きくなっていたり、繊維の剛性が高いためうまくシワに沿って変形できないため、繊維が肌の表面の浮いた状態になるためではないか、と推定される。一方、ナノファイバーの繊維径は0.2 $\mu\text{m}$ (200nm)以下とシワの溝幅より圧倒的に細く、しかも繊維の柔軟性も桁違いに優れているためシワの中に入り込み易い。さらに、ナノファイバーは柔軟であるため皮膚への刺激が小さくなめらかでしつとりとした感触の良さを感じると考えられる。また、ナノファイバーは、表面積が大きく保水性や保湿性に優れているため、ナノファイバーに水が含まれるとその効果はさらに向上し、肌へのなじみが非常に良好になる。例えば、ナノファイバーが添加された単純な水で、顔を洗顔するだけで、肌はつるつるになるがほとんど違和感がない(実施例10～16参照)。しかし、直径が数10 $\mu\text{m}$ である従来の通常繊維の添加水では、肌がザラザラした感触で、チクチクした刺激を受け使用感が非常に悪かった(比較例2、4参照)。また、直径が2 $\mu\text{m}$ の従来の極細繊維でも、前記したように繊維が肌に乗っているだけであり、肌触りが悪く、また、柔軟性もナノファイバーに比較すれば非常に硬く、違和感はかなり感じた。また、極細繊維で洗顔したところ、肌はつるつるになったが、肌がヒリヒリと痛み刺激が大きいものであった。これは、単に繊維径が太いだけでなく、ナノファイバーに比較し、保水性、保湿性が小さく、肌をこすった時に肌表面のバリアである水や皮脂、角質が過度に除去されたためと考えられる。

【0051】

次に、ナノファイバーの保湿性、保水性について説明する。

【0052】

ナノファイバーは、その比表面積が従来の繊維に比較し非常に大きいことから、保湿性、保水性に優れている。保湿性は、一定量の繊維を低湿度に調湿されたボックスにいれ、繊維の重量減少から評価することができるが、重量減少速度(乾燥速度)が大きいほど保

湿性が悪いことを示している。実際の測定方法は、後述する実施例の欄の評価方法「L. 保湿指数 ( $\Delta WR10$ )」で評価する。従来繊維と本発明のナノファイバーを比較した結果、保湿指数は、従来の通常繊維が39%/10min (比較例1)であり、従来の極細繊維が29%/10minに対して、ナノファイバーは、13%/10minと少なかった。ナノファイバーの保湿性は、従来の繊維に対しておよそ2~3倍以上の保湿性があることがわかる。保水性は、繊維に水を十分含水させた後、軽く絞った時の繊維の含水量であり、絞り方を一定にするため、遠心分離器の脱水条件を一定にする。実際の測定方法は実施例評価方法「M. 保水指数 (WI)」で評価する。従来繊維と本発明のナノファイバーを比較した結果、各繊維の保水性は、従来の通常繊維が235% (比較例1)、従来の極細繊維が509% (比較例2)に対して、ナノファイバーは、1608% (実施例1)であり、ナノファイバーの保水性も3倍以上と非常に大きい。また、保湿持続時間は、最初の保水の量 (保水性) とその後の乾燥しにくさ (保湿性) の両方の寄与があるが、ナノファイバーは従来繊維に対して両性能とも優れており、保湿持続時間的にも優位であり、化粧品の直接的な保湿効果だけでなく、水分の替わりに用いられる他の保湿成分や溶媒成分、芳香成分などの乾燥防止、徐放効果にも効果がある。さらに、保湿や保水の効果を向上させるためには、溶液中の繊維の濃度をやや多めにし、0.01~1.0wt%が好ましい。また、繊維径も120nm以下が好ましく、80nm以下がさらに好ましい。また、他の天然の保湿や保水剤配合剤や有機、無機の保湿や保水剤との併用も好ましい。

#### 【0053】

以上の他、次のような化粧品用途にもナノファイバーを使用することが可能である。ナノファイバーの保湿材、保水材の応用として、ナノファイバー配合ゲル状物による美容用のパックがある。ナノファイバーを主体に他の化粧配合剤を配合する方法と通常の化粧用パック基材にナノファイバーを配合する方法によってパックを作製することができる。ナノファイバーのため、単に保湿、保水が良好だけでなく、密着性も良好で、繊維が肌の細かいシワまで違和感なく入り込むため、パック用の有効成分効果的に肌に浸透する効果がある。また、乳液や化粧品の他の有効成分例えば保湿材、美白剤、老化防止剤、芳香剤などの成分を配合すれば、該成分の保持性効果も良好であり、パックの使用効果が増大する。

#### 【0054】

以上のごとく、本発明のナノファイバーを分散させた該溶液、乳液、ゲル状物について、化粧品分野を中心に説明してきたが、繊維の分散性、均一性、保存状態での安定性は、単に、化粧品にとどまらず、軟膏や湿布液、細胞用基材、蛋白吸着材などの医療用分野や電池用の電解質材やその担持体や燃料電池の触媒担持体、ケミカルフィルター用の触媒用担持体用材料や有害ガスの吸着材などの電子基材や電子関連装置分野、各種フィルターや含量を添加する塗料、接着剤や壁材コート材などの建築資材分野、浄化用フィルターや浄化フィルター用の活性炭や酸化チタンなどの微粒子担持体など工業資材分野、その他絵画用絵の具などに用いることも可能である。

#### 【0055】

次に、本発明の配合溶液、乳液、ゲル状物に用いる繊維の製造方法について説明する。

#### 【0056】

最初に、ナノファイバーを作製する原料となる「高分子アロイ繊維」の製造方法について説明する。高分子アロイ繊維の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法を採用することができる。

#### 【0057】

すなわち、薬品に対する溶解性の異なる2種類以上の高分子を混練した高分子を紡糸装置 (図1参照) のホッパー1に投入し、熔融部2でアロイ溶融体とし、加熱保温用スピンドル3中の紡糸パック4に配した口金孔5から吐出紡糸した後、チムニー6で冷却固化し糸条7を形成し、集束給油ガイド8、第1引取ローラ9、第2引取ローラ10を経て巻取機11で高分子アロイ繊維を巻取る。ここで、高分子アロイ繊維中で後にナノファイバーとなる薬品に難溶解性の高分子を島成分とし、易溶解性高分子を海成分とし、該島成



分のサイズを制御することによって、ナノファイバーの単繊維数平均直径とバラツキを設計することができる。

#### 【0058】

ここで、島成分のサイズは、高分子アロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、直径換算で評価したものである。高分子アロイ中の島成分のナノファイバーの単繊維数平均直径の評価方法は、実施例の測定法の C 項、D 項に示した。高分子アロイ繊維中での島成分サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島成分サイズの分布はナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化する高分子の混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド (例えば特開平 6-272114 号公報) では混練が不足するため、数十 nm サイズで島成分を分散するのは困難である。

#### 【0059】

具体的に混練を行う際の目安としては、組み合わせる高分子にもよるが、混練押出機を用いる場合は、2 軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は 100 万以上とすることが好ましい。また、島成分を数十 nm サイズで超微分散させるには、高分子の組み合わせも重要である。

#### 【0060】

島成分ドメイン (ナノファイバー断面) を円形に近づけるためには、島成分高分子と海高分子は非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶高分子の組み合わせでは島成分高分子が充分超微分散化し難い。このため、組み合わせる高分子の相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメーター (SP 値) である。ここで、SP 値とは (蒸発エネルギー/モル容積)<sup>1/2</sup> で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP 値が近いもの同士では相溶性が良い高分子アロイが得られる可能性がある。SP 値は種々の高分子で知られているが、例えば「プラスチック・データブック」(旭化成アミダス株式会社プラスチック編集部編、1999 年 12 月 1 日株式会社工業調査会発行) の 189 ページ等に記載されている。

#### 【0061】

2 つの高分子の SP 値の差が  $1 \sim 9 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$  であると、非相溶化による島成分ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えば、N6 と PET は SP 値の差が  $6 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$  程度であり好ましい例であるが、N6 と PE は SP 値の差が  $11 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$  程度であり好ましくない例として挙げられる。

#### 【0062】

高分子同士の融点差が  $20^\circ\text{C}$  以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため、効率よく混練できるので好ましい。ここで、非晶性高分子の場合は融点が存在しないためビカット軟化温度あるいは熱変形温度あるいはガラス転移温度でこれに代える。

#### 【0063】

さらに、溶融粘度も重要であり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散が進みやすくナノファイバー化の観点から好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマーの粘度の  $1/10$  以上とすることが好ましい。また、海ポリマーの溶融粘度は紡糸性に大きな影響を与える場合があり、海ポリマーとして  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以下の低粘度ポリマーを用いると島ポリマーを分散させやすく好ましい。また、これにより紡糸性を著しく向上できるのである。ここでいう溶融粘度は、紡糸の際の口金温度で剪断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  の値である。

#### 【0064】

また、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海高分子の融点から  $25^\circ\text{C}$  以上、口金から冷却開始までの距離を  $1 \sim 15 \text{ cm}$  とし、糸の冷却を行うことが好ましい。

#### 【0065】



紡糸速度は紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましく、100以上のドラフトが、ナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。また、高分子アロイ繊維を延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸予熱温度は島成分高分子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度が、糸斑を小さくする点で好ましい。

#### 【0066】

本製造方法は、以上のような高分子の組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島成分高分子が数十 nm に超微分散化し、しかも糸斑の小さな高分子アロイ繊維を得ることを可能にするものであり、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単繊維数平均直径バラツキの小さなナノファイバーの「高分子アロイ繊維」とすることができるのである。

#### 【0067】

以上の方法によって紡糸される「高分子アロイ繊維」は、単繊維繊度は  $1 \sim 15 \text{ dte x}$  (直径  $10 \sim 40 \mu\text{m}$ ) であり、フィラメントを集めた集束糸 ( $5000 \text{ dte x}$  以下) として得られる。また、繊維の平均直径にもよるが、「高分子アロイ繊維」の一本にはナノファイバーとなる数千～数百万本 (数  $\text{wt}\% \sim 80 \text{ wt}\%$ ) の島成分が海成分に分散している (図2参照)。

#### 【0068】

次に、この「高分子アロイ繊維」からナノファイバーを作製方法について説明する。

#### 【0069】

本発明に用いるナノファイバーは、ナノファイバーの均一分散性や長期安定性を向上させるために短繊維であることが好ましく、「高分子アロイ繊維」の海成分を除去し、短繊維にカットすることが好ましい。更に、そのカットされた繊維をフィブリル化することが好ましい。

#### 【0070】

ナノファイバー短繊維は、「高分子アロイ繊維」の集束糸の状態で脱海してからカットするか (先脱海法)、「高分子アロイ繊維」の集束糸をカットしてから脱海するか (後脱海法) どちらかの方法で得ることができる。さらに、得られた短繊維を叩解機によって、ナノファイバーを分散しフィブリル化することが好ましい。

#### 【0071】

先脱海法の場合、初めに通常「高分子アロイ繊維」集束糸 ( $5000 \text{ dte x}$  以下) のカセの状態や更に集束したトウ ( $5000$  を超えて～数百万  $\text{dte x}$ ) の状態で、海成分を溶解可能な溶媒で除去し、水洗乾燥した後、ギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットされる。後脱海法の場合、初めに「高分子アロイ繊維」集束糸のカセの状態や更に集束したトウの状態でギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットした後、海成分を溶解可能な溶媒で除去し、水洗乾燥した後カットされる。適切な短繊維のカット長は、 $0.05 \sim 5 \text{ mm}$  にカットすることが好ましく、更に、 $0.3 \sim 3 \text{ mm}$  にカットすることが好ましい。繊維長は長すぎると分散しにくく、短くしすぎると粉末状になり凝集し易くなる。

#### 【0072】

「高分子アロイ繊維」の集束糸やトウをカットされた短繊維は、この状態で海成分を除去することができる。海成分の除去に際しては、高分子の特性に応じて、苛性ソーダや苛性カリなどのアルカリやギ酸などの酸、またトリクレン、リモネン、キシレンなどの有機溶媒が好ましい。集束糸やトウの場合、カセの状態やカセ枠に巻いた状態で脱海することができる。ただし、カセ状態の「高分子アロイ繊維」の海成分を有機溶媒などで溶解除去して脱海する場合、「高分子アロイ繊維」のカセの脱海量は、通常  $20 \sim 80\%$  と非常に多いため、脱海するに従ってカセが収縮し、カセ内の「高分子アロイ繊維」間同志が密着し、溶媒が「高分子アロイ繊維」に浸透できなくなったり、カセ表面が一旦溶解され析出した高分子で覆われ、該高分子の除去が徐々に困難になり、ひどい場合には団子状になり、「高分子アロイ繊維」の脱海を進めることが非常に困難となる場合がある。この改善には、単なるカセ状態でなく、カセ枠に巻くことによってカセの収縮を防止し、「高分子ア

ロイ繊維」間の密着を抑制することによって、常に溶媒が「高分子アロイ繊維」間を流れ易くすることが好ましい。この方法によって、「高分子アロイ繊維」の集束糸だけでなく、トウの状態でも脱海が可能でになる。脱海をさらに効率的にするには、トウは数十万 d t e x 以下にすることが好ましく、十万 d t e x 以下がさらに好ましい。

#### 【0073】

また、脱海にはアルカリなどの薬剤による海成分の高分子を分解することによっても除去できる。この場合には、カセ状態でも比較的容易に海成分を除去できる。これは、海成分の高分子が加水分解などによって、低分子量体あるいはモノマーになることによって、容易に除去できるためである。また、分解によって海成分が除去されると繊維間に空隙ができ更にアルカリなどの薬液が前駆体である「高分子アロイ繊維」の内部まで浸透するため、脱海するに従って、脱海速度は加速するため、有機溶媒などによる海成分高分子の溶解除去の場合とは異なりカセでも十分脱海が可能になる。

#### 【0074】

先脱海法の場合、脱海された集束糸、トウは、ギロチンカッターやスライスマシンで、ナノファイバーの用途目的や単繊維直径によって適切な繊維長にカットすることができる。5000 d t e x 以下の集束糸を、更に集束し5000～数百万 d t e x のトウにしてカットする場合もある。集束糸、トウのカットされる前の水分率は20～100%が好ましい。脱海後の繊維は、水分を含んだ方が集束性が良好で、カットする精度も向上し、カット長の均一性も向上する。また、カット時の発熱も抑制されカット用刃への付着も抑制されカット効率も向上する。更に、集束糸、トウへ油剤を繊維量に対して0.01～1 w t % (油剤100%として)添加することも好ましい。

#### 【0075】

次に、後脱海法について説明する。

#### 【0076】

カットされた「高分子アロイ繊維」短繊維の脱海は、カットされた短繊維を有機溶媒かアルカリか酸などの薬液中に入れ、攪拌機で攪拌しながら海成分を溶解または分解して除去する。脱海は通常バッチ処理される。溶解除去の場合、1回目の溶解後の溶媒中の海成分の濃度が6%以下にすることが好ましく、3%以下が更に好ましい。2回以降徐々に少なくし濃度が0.1 w t % 以下更に好ましくは0.01 w t % 以下になるまで溶解除去することが好ましい。また、加水分解などによる分解除去の場合は、海成分の濃度が10%以下にすることが好ましく、5%以下が更に好ましい。2回以降徐々に少なくし濃度が0.1 w t % 以下更に好ましくは0.01 w t % 以下になるまで分解除去することが好ましい。短繊維は、各薬品で処理された後に、ナノファイバーに付着したアルカリや酸、有機溶媒など単繊維直径の大きさに適切なステンレス金網フィルターで濾過し回収した後、ナノファイバーに付着したアルカリや酸、有機溶媒などを良く洗浄除去する。

#### 【0077】

「高分子アロイ繊維」の集束糸、トウ、短繊維のいずれの脱海方法であっても、効率的な脱海を行うためには、2回目以降の脱海に用いる有機溶媒、アルカリや酸などの薬品は新しいものを使用し、脱海処理する温度をなるべく高温にし、さらに薬液を常に攪拌する循環することが好ましい。また、脱海に用いる有機溶媒やアルカリや酸などの薬品に対する繊維量比をなるべく小さくし、溶解加工終了後の溶液中の海成分の濃度を小さくすることも効率的な脱海の観点から好ましい。

#### 【0078】

1回目以降の脱海処理の各工程間で、薬液を含んだ集束糸、トウ、短繊維は、遠心分離器で、ある程度薬液を除去することが好ましいが、繊維重量に対する薬液量を200重量%以下とすると、次工程での取り扱い性が向上し、好ましい。また、繊維重量に対する薬液量を50重量%以上とすることで、繊維間の薬液がスパーサーの役割を果たし、繊維の過度の密着を抑制できるため、次工程での薬液の浸透性が良く脱海効率が向上し、好ましい。50～200 w t % 程度になるまで脱水または脱有機溶媒することが好ましい。さらに、脱海効率や脱海レベルを向上するには、脱海処理を複数回行う場合、各処理後に洗浄

を行い、繊維に付着した海成分を充分除去し、その後の薬液に混入する海成分量を少なくすることが好ましい。有機溶媒やアルカリや酸による脱海が終了したら、繊維に付着する海成分が0.1wt%、更に好ましくは0.01wt%以下になるまで洗浄することで海成分の残渣を抑制することができる。

#### 【0079】

このようにして得られたナノファイバー短繊維は、ナノファイバーの直径にもよるがナノファイバーが数千から数100万本集合した繊維である。次に、得られた脱海後のナノファイバー短繊維を叩解機によってフィブリル化する。フィブリル化することによって、ナノファイバーの集合体が、1本1本の繊維にバラバラにすることができる。

#### 【0080】

フィブリル化は、生産レベルではナイアガラビータ、リファイナー、ミルで加工され、実験的には、家庭用ミキサーやカッター、ラボ用粉碎器やミキサーやカッター、バイオミキサー、ロールミル、乳鉢、抄紙用PFI叩解機などを用いることができる。脱海された繊維は、「高分子アロイ繊維」から海成分が抜けただけで、ナノファイバーが数千～数百万本以上（これがまた複数本再集束している場合もある）集合した繊維である。

#### 【0081】

ナノファイバーの集合体繊維断面の透過顕微鏡（TEM）写真では、ナノファイバーは1本1本離れて観察され、表面のナノファイバーが少量該表面から遊離することがみられる場合もあるが、ナノファイバー集合体全体としては軽くしごいたり、短繊維を水中にいて攪拌しただけでは単繊維レベルまでバラバラにはならない。これは、ナノファイバーが非常に細く表面積が従来の極細繊維に比べ格段に増加しているため、微粒子粉末の場合と同様に繊維間の相互作用がかなり強く凝集力が大きいためと考えられる。

#### 【0082】

このため、ナノファイバーは、叩解機によってバラバラにすることが好ましい。ただし、叩解機の中でも、カッターや粉碎的な羽根を有する装置は繊維を損傷し易く、繊維をバラバラにする効果と同時に繊維を切断し繊維長をどんどん短くする欠点がある。ナノファイバーは繊維間凝集力が強いのに反して繊維が細いので、カッターや粉碎的な羽根を有する装置では繊維の損傷が大きく、ひどい場合には粉状に粉碎されるおそれもある。このため、繊維を叩くとしても、粉碎やカットする力よりむしろ、もみほぐしたり、剪断力をかけて繊維間の凝集力を解くことが好ましい。特に、PFI叩解機は内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが1本1本になるまでの損傷が非常に少なく好ましい。他の装置の叩解でも、叩解速度や叩解時の圧力を低減し打撃力を緩和し繊維への損傷を少なくすることが好ましい。家庭用やラボ用のミキサーでもソフトな条件で長時間すれば、効率は悪いが品質的にはナノファイバー単繊維まで叩解することができる。

#### 【0083】

叩解は、1次叩解と2次叩解に分けて叩解することが好ましい。1次叩解は、ナノファイバー集束糸を軽く砕いて、ナノファイバー集合数をかなり小さくしておくことが好ましい。1次叩解では、繊維のフィブリル化の程度を表す濾水度が500以下になるまで行なうことが好ましく、350以下とすることがより好ましい。ここでいう濾水度は、後述する実施例の欄の「O. ナノファイバーの濾水度試験方法」項で説明するJIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」のカナダ標準濾水度試験方法で測定する。ナノファイバーの濾水度を測定する場合、叩解されて水中に小さく分散したナノファイバーが濾水度容器内のフィルターの目を詰まらせる部分も含まれるが、このことも含めた上での濾水度の値である。ナイアガラビータやリファイナーで1次叩解する場合の繊維の分散液全体に対する濃度は、5%以下とするとナノファイバーの均一分散性が向上するので好ましい。より好ましくは1%以下である。また、ナノファイバー濃度を0.1%以上とすると、叩解の効率が向上するので好ましい。1次叩解は、ナイアガラビータやリファイナーなどの叩解機の設定クリアランスを0.5～2mmと大きめにすると、圧力、加工時間も低減できるので好ましい。また、ラボ用粉碎器、ミキサー、カッターでも条件をソフトにすることによ

って可能である。叩解されたナノファイバーは、フィルターで濾過捕集し、脱水機で水分率が50～200%になるように脱水し保管することが好ましい。

#### 【0084】

2次叩解とは、1次叩解されたナノファイバーを更に叩解することである。この時のナイアガラビータやリファイナー、PFIなどの叩解機の設定クリアランスは0.1～1.0mmが好ましく、0.1～0.5mmが更に好ましく、加圧も小さくソフトに加工することが好ましい。リファイナーの叩解機の場合、内蔵される加工刃の形状を変更できるが、切断よりもみ効果や剪断効果のある形状のものが好ましい。2次叩解を実験的に行うにはPFI叩解機が最適である。PFI叩解機は内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが1本1本になるまでの損傷が非常に少なくより好ましい。また、叩解加工する時のナノファイバー分散液全体に対する繊維濃度を5～20%と高くでき、装置の叩解部分が常時繊維に均一にあたるので、叩解に従って繊維が細くなりナノファイバーとなることで繊維強度が低下したとしても、繊維が更に繊維長方向に切断したり粉末化したりせず均一なフィブリル化が可能になる。また、2次叩解によって得られたナノファイバーの濾水度は350以下が好ましく、200以下が更に好ましく、100以下が更に好ましい。濾水度が350を超える場合、ナノファイバーを製品の溶媒に分散させる時、均一に分散させることが困難なためである。ナイアガラビータやリファイナー、家庭用やラボ用のミキサー、カッタ類は水中で加工するため、叩解に従って細くなって浮遊する繊維にも局所的繰返し当たり切断や破碎効果が大きく、繊維長方向に切断したり粉末化し易い。該装置の場合、刃の形状、回転スピード、加圧条件などの叩解条件をソフトにして叩解することが好ましい。叩解されたナノファイバーは、水溶液や溶媒中で叩解する場合はフィルターで濾過捕集し、脱水機で水分率が50～200%になるように脱水（脱溶媒）し保管することが好ましい。どうしても乾燥が必要な場合は、凍結乾燥を行ったり、60℃以下の低温で真空乾燥することが好ましい。

#### 【0085】

上記したナノファイバーの叩解は、溶媒を水溶液中で行ったが、特別な溶媒を必要とする場合には、必要とする溶媒中で叩解することが好ましい。

#### 【0086】

従来のセルロースや合成繊維の叩解では、水中で繊維を叩解後乾燥し、乾燥した繊維を目的とする乳液や溶媒中で攪拌機で分散する方法がとられていた。従来の通常繊維や極細繊維ではこの方法でも分散可能であった。しかし、ナノファイバーの場合、表1に示したとおり、繊維表面積が非常に大きいため、叩解によって折角水中にバラバラに分散した繊維が、乾燥時に再凝集し、それを通常の攪拌機で分散しても均一な分散は困難である。このため、直接目的とする乳液や溶媒中で叩解することが好ましい。溶媒と水との混合溶液が好ましい場合もある。通常の叩解機は、水中で叩解するのが通常であり、有機溶媒対応になっていないので、防爆型にしたり、蒸発溶媒の回収する作業環境対策や溶媒によっては作業時のマスク着用などの対策が必要になる。粘性が高い洗顔用ゲル、整髪用ゲル、湿布用ゲル、軟膏などのゲル状物や粘度の高いクリームや乳液などにナノファイバーを配合する場合には、攪拌機でなくニーダや混練機を使用することが好ましい。

#### 【0087】

有機溶媒中で直接叩解するには、特殊な防爆型の叩解機や安全対策が必要になるので、次に溶媒置換法について説明する。

#### 【0088】

前述のように水中で叩解されたナノファイバー短繊維は、まず脱水機で水分比率を0.3～300倍にすることが好ましく、2～100倍が更に好ましい。ナノファイバーは、比表面積が大きいので保水性が高く、ナノファイバーに対する水分比率が10倍程度と非常に高い場合であっても、繊維間に水を多く保有できるため水が滴り落ちることはあまり無く、繊維重量に対し従来の繊維よりもはるかに多く含水させることができる。ナノファイバーの良好な分散状態を得るには水分比率を5～30倍にすることが好ましい。ただし、水分比率が大きすぎると溶媒置換の効率が低下する。

## 【0089】

次に、ナノファイバー水溶液を容器に入れ、置換すべき溶媒を投入する。第1回目に投入する溶媒は、ナノファイバーが持つ水分量の2～50倍が好ましく、5～20倍が更に好ましい。溶媒の種類は、ナノファイバーの高分子の種類や用途や目的によって異なるが、親水性の物が好ましく、アルコール系、エーテル系、エステル系、ケトン系、DMF系などの溶媒が好ましい。

## 【0090】

溶媒投入後、ナノファイバー短繊維の水と溶媒は、容器内で攪拌機によって5～60分間攪拌される。攪拌後、ナノファイバー短繊維と溶液はフィルターで残存溶液を分離するが、分散性を保持するには溶液残存量を1倍以上で分離することが好ましい。

## 【0091】

溶媒置換は2回以上更に好ましくは5回以上行うことが好ましい。作業としては第1回目の溶媒の投入と溶液の分離をくり返すことによって達成できる。この方法は、溶媒中でのナノファイバー短繊維は分散性を良好に保持できるがやや溶媒が残存する。

## 【0092】

上記の方法において、脱水時の水分比率を10～50wt%まで遠心分離して濃縮する方法でも溶媒置換を繰り返せば残存溶媒はかなり低減可能であるが、ナノファイバー短繊維の溶媒中の分散性が低下する場合がある。また、ソックスレー法による溶媒置換も可能であるが、やはりナノファイバー短繊維の分散性が低下する場合がある。

## 【0093】

次に、ナノファイバー配合溶液の調整を行う。

## 【0094】

ナノファイバーと溶媒を攪拌機に入れ所定の濃度に分散する。作製するナノファイバーの単繊維直径にもよるが、ナノファイバーの配合溶液全体に対する濃度は、0.01～1.0wt%が好ましい。ナノファイバーは凝集し易いので、凝集を防止するため、なるべく低濃度で分散調整することが好ましい。更に、ナノファイバーの分散性を向上するため、分散剤を添加することが好ましい。水溶液系で用いる分散剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の物から選択することが好ましい。ただし、同じ化学組成の分散剤であってもその分子量やナノファイバーを構成する高分子の種類、繊維の濃度、また他の配合剤の影響も受けるので、ナノファイバーの種類、用途の目的毎に適切に選択し、溶液を調整することが好ましい。分散剤の濃度は、配合溶液全体に対し0.01～1.0重量%であれば、十分な分散効果が得られ好ましい。また、溶媒が油性溶媒や有機溶媒の場合には、アクリルアミド系、シリコーン系、フッ素系分散剤が使用することが好ましい。

## 【0095】

次に、ナノファイバー配合乳液について説明する。

## 【0096】

溶媒が乳液の場合、乳液のタイプでO/W型（オイルが水中に分散する型）とW/O型（水が油中に分散する型）の2種類がある。また、ナノファイバーを構成する高分子の種類によって、ナノファイバーがW（水）中に分散し易い場合とO（油）中に分散し易い場合がある。高分子の種類、WとOの種類、混合比率、分散剤の種類や比率、添加溶媒の種類、温度などとともに、用途や使用目的によって乳液のタイプを選択することが好ましい。また、多種の成分を配合する場合、ナノファイバーと配合剤のなじみやナノファイバーの分散性に考慮して、乳液の設計を行うことが好ましい。

## 【0097】

どの乳液タイプであっても、ナノファイバーの濃度は5wt%以下とすることがナノファイバーの均一分散性の観点から好ましいが、乳液自身の安定性を確保するため、ナノファイバーの添加濃度はより低濃度である0.001～0.5重量%とすることが好ましい。ナノファイバーの繊維径はナノレベルで非常に小さいが、繊維長は直径と比べると大きい。そのため、いわゆるナノ微粒子に比べ分散し難い。このため、乳液用のナノファイバーの繊維長は、2.0～0.05mmにすることが好ましく、0.8～0.05mmがさらに好

ましい。なお、ナノファイバーを油剤系の表面処理剤（例えばシリコン系油剤）で処理し、乳化剤に添加すれば、ナノファイバー自身単独でも分散し乳液にし易い場合がある。

**【0098】**

次に、ナノファイバー配合ゲル状物について説明する。

**【0099】**

その前にナノファイバーゲル構造物について説明する。

**【0100】**

ナノファイバーは、繊維高分子の種類によるが水（又は他の溶媒）に対して繊維濃度を5～60%にすると「ゲル構造物」になる。ここでいうゲル構造物とは、ナノファイバーと水（溶媒）とからなり、繊維が55～60%の状態のものである。水溶液でもなく、また、固形物でもない。また、繊維を構成する高分子には架橋構造がないため、以下「ゲル構造物」という。また、本発明において、「ゲル状物」とは、ある材料と溶媒からなり、ゲル状になるものであり、ある材料には、PVAゲル、アクリルアミドゲルなどの高分子ゲルや多糖類などの天然材料ゲルにナノファイバーの「ゲル構造物」も含めたものをいう。通常繊維や極細繊維では、この濃度では水溶液状態であるが、ナノファイバーの場合には、繊維の比表面積が大きく、繊維間の水和効果が非常に大きい（表1参照）ためと考えられる。高濃度ナノファイバー配合ゲル構造物は、濃度が高いためナノファイバー同士の凝集も大きいことから、分散性への配慮はあまり必要がないので、ナノファイバーの叩解時の濃度も高濃度の10～30wt%の範囲のナノファイバーでも使用可能である。高濃度ナノファイバーの場合、アクリルアミド系、シリコン系、フッ素系などの分散剤を添加することによって、分散の均一性を向上させることができる。また、他の種類の天然ゲルや合成ゲルを併用できる。低濃度ナノファイバー配合ゲル状物を作製する場合は、ナノファイバー水溶液と同様に、0.01～1%の水溶液に他のゲル物を添加しゲル状物とすることができる。ゲル物としては、コラーゲン、ゼラチン、キトサンなどの蛋白ゲル、アガロース、アルギン酸、ペクチン、多糖ゲルなどの天然ゲルやセルロースなどのゲル状物がある。また、PVA系ゲル、架橋ビニール系ポリマー、アクリルアミド系ゲル、アクリル酸とアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩ゲル、シリコン系ゲル、フッ素系ゲル、ウレタン系ゲル、放射線架橋型ポリマーゲルなどの合成高分子ゲルが含まれる。低濃度ナノファイバー配合ゲルの場合のナノファイバーの繊維長は、2～0.05mmと短い繊維が好ましく、1.0～0.2mmがさらに好ましい。

**【0101】**

次に、本発明のナノファイバーを分散させた該溶液、乳液、ゲル状物の具体的例や加工製品例について、実施例で説明するが、本発明の要件が該実施例で制約されることはない。

**【実施例】****【0102】**

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

**【0103】****A. 高分子の溶融粘度**

東洋精機キャピログラフ1Bにより高分子の溶融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までの高分子の貯留時間は10分とした。

**【0104】****B. 融点**

Perkin Elmer DSC-7を用いて2nd runで高分子の融解を示すピークトップ温度を高分子の融点とした。この時の昇温速度は16℃/分、サンプル量は10mgとした。

**【0105】****C. TEMによる紡糸・延伸後の「高分子アロイ繊維」ナノファイバー横断面観察**

繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）で繊維横断面を



観察した。また、ナイロンはリンタングステン酸で金属染色した。

【0106】

TEM装置：日立社製H-7100FA型

D. 「高分子アロイ繊維」中の島成分（ナノファイバー前駆体成分）の数平均直径  
島成分の数平均直径は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる島成分横断面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いて島成分直径を測定し、個々のデータを積算後、全数で除して単純平均値を求めた。これを「島成分数平均直径」とした。この時、平均に用いる島成分数は同一横断面内で無作為抽出した300個の島成分の直径を測定したが、これを「高分子アロイ」の長さとして互いに10m離れた5カ所で行い、合計1500個の島成分の直径を用いて、(1)、(2)式から計算した。

【0107】

E. 「高分子アロイ繊維」中ナノファイバーの単繊維比率の和  
ナノファイバーの単繊維比率の和は、上記測定した単繊維直径データから「発明を実施するための最良の形態」中の(3)式でPaを求める。Paが大きいほどバラツキが小さくなる。

【0108】

F. 「高分子アロイ繊維」中島成分（ナノファイバー前駆体）の単繊維直径の集中度指数

ナノファイバーの直径の集中度指数は、「発明を実施するための最良の形態」中の(5)式でPb評価する。これは、単繊維の数平均直径付近の直径の集中度を意味しており、このPb比率が高いほどバラツキが小さいことを意味している。

【0109】

G. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーのSEM観察

ナノファイバー配合溶液、乳液の場合は溶液をサンプリングし、フィルムもしくはガラス板上にのせ60℃で乾燥する。乾燥した任意の場所から5mm角のサンプルを採取し、白金を蒸着し、日立製作所製超高分解能電解放射型走査型電子顕微鏡（UHR-FE-SEM）でサンプル中のナノファイバーを観察する。ゲル状物の場合は形態が安定していてゲル状のまま測定可能な場合はそのまま乾燥し、乾燥後白金蒸着しSEM観察をする。形態が安定しない場合は適切な溶媒で溶解し、その後は上記溶液と同様な方法で観察する。

【0110】

H. 溶液、乳液、ゲル状物中の単繊維数平均直径 $\phi m$

単繊維数平均直径 $\phi m$ （(1)式参照）は以下のようにして求める。すなわち、上記G. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーのSEM観察によって得られたナノファイバー表面写真を画像処理ソフト（WINROOF）を用いてナノファイバーの単繊維直径を測定し、その単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径」とした。この時、平均に用いるナノファイバー測定数は、上記5mm角のサンプル内で無作為抽出した30本の単繊維直径を測定し、さらに、サンプリングを10回行い各30本の単繊維直径のデータを取り、合計300本の単繊維直径のデータから単純平均して求めた。単繊維間の一部が接合した場合の繊維径は、接合していない部分の断面の円周部分から接合部分の円周を延長推定し、単繊維数平均直径を求めることができる。また、異形断面の繊維場合は、まず、単繊維の断面積を測定し、その面積を仮に断面が円の場合の面積に換算する。該面積から単繊維数平均直径が算出求められる。ここで、単繊維直径の平均値は、300本の単繊維の直径をnm単位で小数点の1桁目まで写真から測定する。該300本の単繊維直径を合計し、その単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径」と本発明では呼ぶ。

【0111】

I. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーの単繊維比率の和Paの評価

該単繊維比率の和Paは、上記測定した「溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーの単繊維直径」データから「発明を実施するための最良の形態」中の(3)式から求める。Paが大きいほどバラツキが小さくなる

J. 溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーの単繊維直径の集中度指数Pbの評価

該単繊維直径の集中度の評価P bは、上記測定した「溶液、乳液、ゲル状物中ナノファイバーの単繊維直径」データから「発明を実施するための最良の形態」中の(5)式で評価する。これは、単繊維の数平均直径付近のバラツキの集中度を意味しており、この織度比率が高いほどバラツキが小さいことを意味している。

#### 【0112】

##### K. ナノファイバーの濾水度試験方法

JIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」のカナダ標準濾水度試験方法に従って、熊谷機器(株)製カナディアンフリーネステスターで測定した。20℃の室でナノファイバーの0.30±0.05%濃度の水溶液を1リットル秤量し、該カナディアンフリーネステスターに投入し3回測定し単繊維数平均直径した。該JISの補正表を使用し、0.30%からの濃度のずれによるデータ補正を行い濾水度とする。

#### 【0113】

##### L. 保湿指数(ΔWR10)

測定用の繊維を約1.0gとり、洗剤や溶媒で油分を除去後水洗、乾燥し、20℃、湿度65%の状態に24時間調湿後、重量を精秤しW0とする。該繊維を水中に12時間浸漬した後取出し、水分量が60%±10%になるように遠心分離器か脱水機で脱水する。温度20℃、湿度25%に調湿した透明なボックスに天秤を入れ、直径5cm、高さ1cmのプラスチック容器を天秤に乗せる。測定用の繊維をプラスチック容器に入れ、乾燥し減量する繊維の重量Wiを1分毎に水分量が10%以下になるまで測定する。各時間の水分率WRi(%)は次式で表される。

#### 【0114】

$$WRi = 100 \times (Wi - W0) / W0 \quad (8)$$

WRiを各時間に対してグラフにプロットし、WRiが30%の時の接線を引きその傾きΔWR30から「10分間当たりの水分率減少率変化ΔWR10」を計算する。この測定を5回行い単純平均し、保湿指数(ΔWR10)とする。ΔWR30は、水分率が30%前後の繊維の乾燥速度であり、小さい値の方が保湿性が良好である。肌の水分率は15~20%程度であり、繊維の保湿指数はこの肌の水分率を考慮し、水分率が30%の時乾燥速度を指標にしている。

#### 【0115】

##### M. 保水指数性(WI)

測定用の繊維を約1.0gとり、洗剤や溶媒で油分を除去後水洗、乾燥し、20℃、湿度65%の状態に24時間調湿後、重量を精秤しW0とする。幅6mm厚み2mmの金属枠に取付けられた大きさが5cm×10cmの50メッシュのステンレス金網(重量Ws)を45°に傾斜させ固定する。該繊維を水中に12時間浸漬後取出し、該ステンレス金網の上部にのせ、20℃、湿度65%の環境で2分間放置する。繊維がのった金網の重量(Wt)を測定する。保水指数WIは次式で表される。

#### 【0116】

$$WI = 100 \times (Wt - Ws) / W0 \quad (9)$$

保水指数が大きいほど保水性が良好である。

#### 【0117】

##### N. 沈降時間(分散安定性評価)

繊維溶液を直径30mm、高さ10cmの密栓付き底面が平らな試料瓶に8cmの高さまで入れ、手で良く振って攪拌し、試験管立てに静置する。試験管の底から4cmのところに赤線の印を付ける。該溶液中の繊維の回転がなくなる時点でストップウォッチを押し沈降する繊維の状態を20℃の環境下で観察する。ナノファイバーが存在する上面が赤線まで沈降した時の時間Tsを沈降時間とする。沈降時間が長いほど分散安定性が良好である。

#### 【0118】

##### O. 透明性

日立製作所(株)製分光光度計U-3400の標準試料セルには純水を入れ、他方のセ



ルに測定用溶液を入れ、波長 500 nm の光源で平均透過率  $T_r$  を測定する。透光率が高いほど透明性が良好である。

#### 【0119】

##### 実施例 1

「高分子アロイ繊維」の作製、ナノファイバー集合体の脱海、市販叩解機によるナノファイバーの叩解、ナノファイバー配合ゲル構造物の作製の例

熔融粘度  $53 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $220^\circ\text{C}$  の N6 (20 重量%) と熔融粘度  $310 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $262^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $121.6 \text{ sec}^{-1}$ )、融点  $225^\circ\text{C}$  のイソフタル酸を 8 mol%、ビスフェノール A を 4 mol% 共重合した融点  $225^\circ\text{C}$  の共重合 PET (80 重量%) を 2 軸押し出し混練機で  $260^\circ\text{C}$  で混練して  $b^*$  値 = 4 の高分子アロイチップを得た。なお、この共重合 PET の  $262^\circ\text{C}$ 、 $1216 \text{ sec}^{-1}$  での熔融粘度は  $180 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。このときの混練条件は以下のとおりであった。

#### 【0120】

スクリー型式	同方向完全嚙合型	2 条ネジ
スクリー	直径 37 mm、有効長さ 1670 mm、 $L/D = 45.1$	
	混練部長さはスクリー有効長さの 28%	
	混練部はスクリー有効長さの $1/3$ より吐出側に位置させた。	

#### 【0121】

	途中 3 個所のバックフロー部有り
高分子供給	N6 と共重合 PET を別々に計量し、別々に混練機に供給した。

#### 【0122】

温度	$260^\circ\text{C}$
ベント	2 箇所

この高分子アロイを  $275^\circ\text{C}$  の溶融部 2 で溶融し、紡糸温度  $280^\circ\text{C}$  のスピンドック 3 に導いた。そして、限界濾過径  $15 \mu\text{m}$  の金属不織布で高分子アロイ溶融体を濾過した後、口金面温度  $262^\circ\text{C}$  とした口金 5 から溶融紡糸した。この時、口金としては吐出孔上部に直径 0.3 mm の計量部を備えた、吐出孔径が 0.7 mm、吐出孔長が 1.75 mm のものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は  $2.9 \text{ g/分}$  とした。さらに、口金下面から冷却開始点 (チムニー 6 の上端部) までの距離は 9 cm であった。吐出された糸条は  $20^\circ\text{C}$  の冷却風で 1 m にわたって冷却固化され、口金 5 から 1.8 m 下方に設置した給油ガイド 8 で給油された後、非加熱の第 1 引取ローラー 9 および第 2 引取ローラー 10 を介して  $900 \text{ m/分}$  で巻取られた。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第 1 ホットローラーの温度を  $98^\circ\text{C}$ 、第 2 ホットローラーの温度を  $130^\circ\text{C}$  とし、延伸熱処理した。この時、第 1 ホットローラーと第 2 ホットローラー間の延伸倍率を 3.2 倍とした。

得られた高分子アロイ繊維は  $120 \text{ d tex}$ 、12 フィラメント、強度  $4.0 \text{ cN/d tex}$ 、伸度 35%、 $U\% = 1.7\%$  の優れた特性を示した。また、得られた高分子アロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、N6 が島成分 (丸い部分)、共重合 PET が海 (他の部分) の海島成分構造を示し (図 2 参照)、島成分 N6 の直径は 53 nm であり、N6 が超微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

#### 【0123】

以下、100% ナノファイバー合成紙について説明する。

#### 【0124】

該  $120 \text{ d tex}$ 、12 フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで 2 mm にカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を  $98^\circ\text{C}$ 、10% 水酸化ナトリウムで 1 時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去しフィルターで濾過し、さらに、含水率が約 100% まで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。該短繊維を水洗と脱水を 5 回繰返し水酸化ナトリウムを除去しナノファイバー集合体短繊維を得た。ナイアガラビータの容器に約 20 リットルの水と 30 g の該短繊維を投入し、繊維を 10 分間 1 次叩解した

。1次叩解したナノファイバーの濾水度は362であった。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が12%の1次叩解繊維を250g得た。この1次叩解繊維をPFI叩解装置で10分間2次叩解した後脱水しナノファイバーの10%濃度フィブリル繊維(NFF)を250g得た。2次叩解したナノファイバーは濾水度が64であった。該10%濃度ナノファイバーは、10倍以上水を含んでいるにもかかわらず試薬瓶に入れて振っても液状的でなく、柔らかい固形物のゲル構造物になった。該ゲル構造物のナノファイバーの形態を評価するため、実施例6に示すようにこのゲル構造物を水でうすめ0.01%のナノファイバー水溶液を作製し、前述評価法G項によるSEM観察を行い、単繊維数平均直径 $\phi_m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行った。単繊維直径の分布を表3に示した。該ナノファイバー配合ゲル構造物中のナノファイバーは、 $\phi_m$ が59.6nm、Paが100%、Pbが66%であった(表3参照)。

【0125】

【表3】

【表3】実施例1の繊維直径分布

No	直径: $\phi$	頻度:f	積: $\phi * f$
1	0	0	0
2	10	2	20
3	20	5	100
4	30	13	390
5	40	32	1280
6	50	54	2700
7	60	81	4860
8	70	65	4550
9	80	36	2880
10	90	11	990
11	100	1	100
N数=		300	17870
単繊維数平均直径 $\phi_m = 59.6$			
単繊維バラツキ Pa = 100%			
単繊維集中度 Pb = 66%			

【0126】

実施例2、3

ラボミキサーで長時間ナノファイバー集合体を叩解したナノファイバー水溶液の例

実施例1の「高分子アロイ繊維」を脱海して得られた繊維長2mmのナノファイバー集合体短繊維7.0g(乾燥換算重量:水分110%含有)と水をラボミキサーに入れ500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。このナノファイバーこの操作によって、約1.0wt%濃度のナノファイバー水溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、1.1wt%であった。さらに水を添加し1.0wt%濃度のナノファイバー水溶液を調整した。該溶液は実施例1の2次叩解後の繊維の1wt%の状態に相当する。このナノファイバーの濾水度を実施例の評価法に従い測定した結果、157であった。実施例1より濾水度が高く、ラボミキサーの叩解性はやや低いもの長時間繰り返し攪拌すれば、良好なナノファイバーが得られた。該0.10wt

%濃度ナノファイバー水溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、上記1.0wt%溶液と同様な方法でナノファイバー濃度を低減し、0.10wt%のナノファイバー水溶液(実施例2)を得た。

#### 【0127】

該0.10wt%の水溶液を実施例2と同様の操作を行い10倍に希釈し、0.010wt%の濃度のナノファイバー水溶液(実施例3)を得た。該実施例3の0.01wt%水溶液について、前述評価法G項によるSEM観察を行い、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行い、 $\phi m$ は63.2nm、Paは100%、Pbは61%とラボミキサー叩解したにもかかわらず実施例1と同程度にナノファイバーが分散した水溶液が得られた。また、ナノファイバーの分散性を評価したところ、12分と従来の通常繊維2.7分、極細繊維1.1分に比較し、12分と分散性が良好であった。また、沈降したナノファイバーも再攪拌すれば容易に再分散した。また、実施例2、3の溶液の透明性は1.8%、53%であり、実施例1で叩解したナノファイバー配合ゲルを薄めた実施例6の透明度と同程度であった。また、濾水度がやや高くナノファイバーのフィブリル化がやや劣るが、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbは実施例1と同じであり、ラボミキサーでも叩解によるフィブリル化や分散性の検討は可能であった。

#### 【0128】

##### 比較例1、2

直径27 $\mu m$ の従来通常繊維の水溶液の例

市販の単繊維数平均直径が30 $\mu m$ のナイロン繊維を2mmにカットし、該繊維0.7gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。この操作によって、約0.1wt%濃度のナイロン繊維溶液を得たが、繊維は全くフィブリル化ができなかった。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.13wt%であった。さらに水を添加し0.10wt%濃度のナイロン繊維水溶液(比較例1)を調整した。該0.10wt%濃度水溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、上記0.10wt%溶液と同様な方法でナイロン繊維濃度を低減し、0.010wt%のナノファイバー水溶液(比較例2)を得た。該0.01wt%水溶液について、前述評価法G項によるSEM観察を行い、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行い、 $\phi m$ は、27 $\mu m$ 、Paは0%、Pbは92%とラボミキサー叩解した実施例2のナノファイバーと異なり、フィブリル化しなかった。また、比較例2の0.01wt%の水溶液について分散性を沈降速度で評価したところ、2.7分とかなり早く沈み、比較例2の分散の安定性は良くなかった。また、水溶液の透明度は比較例1、比較例2各々66%、87%と透明度は良好であった。繊維が太く、水溶液単位体積当たりの本数が非常に少ないためである。

#### 【0129】

##### 比較例3、4

直径2 $\mu m$ の従来極細繊維水溶液の例

融点220℃のナイロン6(N6:60重量%)島成分に、ポリスチレン(PS)を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の記載のように海島成分複合糸し、延伸を行い生む島成分複合の延伸糸を得た。そして、これをやはり同特開昭公報の実施例記載のようにトリクロロエチレン処理によりPSを99%以上除去して直径が約2 $\mu m$ のN6極細繊維を得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、極細繊維の単繊維直径は2.2 $\mu m$ であった。N6繊維を2mmにカットし、該繊維0.7gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、(1)ラボミキサーで6000rpmで30分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金网上的ナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を3回繰り返した。この操作によって、約0.1wt%濃度のナイロン繊維溶液を得たが、繊維は数mmから15mmの大きさのフロック状になり十

分散しなかった。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.12wt%であった。さらに水を添加し0.10wt%濃度のN6極細繊維水溶液(比較例3)を調整した。該0.10wt%濃度水溶液70gと水をラボミキサーに入れ500ccとし、上記0.10wt%溶液と同様な方法でナイロン繊維ポミキサーに入れ500ccとし、上記0.10wt%溶液と同様な方法でナイロン繊維濃度を低減し、0.010wt%のナノファイバー水溶液(比較例4)を得た。該水溶液はフロックが細くなったが1mm~5mmのクラスター状になり、また、そのクラスターが集合し易く、静置すると沈降し易い溶液である。該0.01wt%水溶液について、前述評価法G項によるSEM観察を行い、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行い、 $\phi m$ は、2.1 $\mu m$ 、Paは0%、Pbは8%であった。ラボミキサー叩解した実施例2のナノファイバーと異なり、フィブリル化しなかった。比較例4の0.01wt%の水溶液について分散性を沈降速度で評価したところ、1.1分とかなり早く沈み分散の安定性は良くなかった。また、水溶液の透明度は比較例3、比較例4各々14%、52%であった。

#### 【0130】

実施例4、5、6

実施例1の高濃度のナノファイバー配合ゲルからの低濃度ナノファイバー水溶液の作製例

実施例1で得られた10wt%ナノファイバーを150g採取し、水を850gを添加し、(1)ラボミキサーで6000rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した溶液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを水に戻しさらに(1)(2)の操作を5回繰り返した。この操作によって、約1%濃度のナノファイバー水溶液を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、1.12%であった。さらに水を添加し1.00%濃度のナノファイバー水溶液(実施例4)を調整した。該1.00%濃度ナノファイバー配合溶液の150g採取し、水を850g添加し、上記(1)(2)(3)((3)の操作回数は3回)の操作を行った後、濃度調整を行い0.10%の濃度のナノファイバー水溶液(実施例5)を得た。0.100%濃度ナノファイバー配合溶液の150g採取し、水を850gを添加し、実施例と同様な操作を行い、0.010%の濃度のナノファイバー水溶液(実施例6)を得た。該実施例6のナノファイバー水溶液の各分散性を沈降速度で評価したところ、従来繊維の通常繊維は2.7分(比較例2)、極細繊維は1.1分(比較例4)に対して、本実施例6のナノファイバー水溶液は10分であり、ナノファイバーの分散性が従来繊維に比較し良好である。なお、極細繊維が通常繊維に比較し、分散性がやや悪いのは、通常繊維が水溶液中でバラであるのに対し、極細繊維は試薬瓶中の繊維が3~10mmの大きなフロック状になるため沈降が速い。また、実施例4、5、6の水溶液の透明度は、各0%、1.2%、51%であった。実施例6の該0.01wt%水溶液について、前述評価法G項によるSEM観察を行い、単繊維数平均直径 $\phi m$ 、単繊維比率の和Pa、単繊維直径の集中度指数Pbの評価を行った結果、 $\phi m$ が59.6nm、Paが100%、Pbが66%であった。

#### 【0131】

実施例7、8、9

実施例4~6に分散剤を添加した例

実施例4、5、6で作製したナノファイバー水溶液に第一工業製薬(株)製のポリアクリル酸ソーダ系アニオン系分散剤シャロールAN-103濃度が0.1wt%になるように添加し攪拌した(実施例7、8、9)。この実施例8のナノファイバー水溶液の各分散性を沈降速度で評価したところ、従来繊維の通常繊維は3.7分(比較例5)、極細繊維は1.3分(比較例6)に対して、ナノファイバー水溶液は360分であった。実施例6と実施例9、比較例2と5、比較例4と6の沈降速度を比較すると、分散剤添加の効果は、ナノファイバー水溶液が最も大で、従来繊維にナノファイバーは分散剤の添加によって分散性が飛躍的(無添加に対し36倍)に向上する。また、実施例7、8、9の水溶液の透明度は、各0%、2.4%、63%であり、0.1wt%と1.0wt%濃度水溶液に透明性を向上させる効果がなかったが、分散剤添加によって実施例9の場合の0.01

w t %水溶液では10 w t %以上の透明性向上の効果が得られた。濃度が高い場合、分散性よりも単位容積当たりのナノファイバーの本数が膨大になり、分散剤を入れても効果が向上しない。透明性を必要とする場合、容積あたりのナノファイバー本数を抑制することが好ましく、ナノファイバーの溶液濃度は0.05 w t %以下が好ましい。

## 【0132】

比較例5、6

比較例2と4の従来繊維水溶液に分散剤を添加した例

実施例2と4で作製したナノファイバー水溶液に第一工業製薬(株)製のポリアクリル酸ソーダ系アニオン系分散剤シャロールAN-103濃度が0.1 w t %になるように添加し攪拌した。該比較例5と6のナノファイバー水溶液の各分散性を沈降速度で評価したところ、従来繊維の通常繊維は3.7分(比較例5)、極細繊維は1.3分(比較例6)であり、沈降が速く分散が良くなかった。これに対して、ナノファイバー水溶液は360分であった。実施例6と実施例9、比較例2と5、比較例4と6の沈降速度を比較すると、分散剤添加の効果は、ナノファイバー水溶液が最も大で、従来繊維にナノファイバーは分散剤の添加によって分散性が飛躍的(無添加に対し36倍)に向上する。

## 【0133】

実施例10

ナノファイバー配合化粧水の例(1)

実施例6で作製した単繊維数平均直径が60 nmのナノファイバー0.01%水溶液に下記配合剤を添加し、ナノファイバー配合の化粧水を作製した。比較例7、8のように従来の直径が数10 nmの繊維や数 $\mu$ mの極細繊維では、化粧する時に太い繊維によるざらつき感や刺激があったが、ナノファイバーの場合は違和感がなく自然な感じの使用感であった。該化粧水は肌荒れ改善や日焼け防止にもなり、さらに汗による流れがなく化粧もちも良好であった。

## 【0134】

0.01%ナノファイバー	86.5 w t %
グリセリン	5.0 w t %
アラントイン	0.3 w t %
エタノール	8.0 w t %
パラ安息香酸エチル	0.2 w t %
合計	100.0 w t %

比較例7、8

従来繊維配合化粧水の例

比較例2、4で作製した従来の直径が27  $\mu$ m通常繊維と直径が2.1  $\mu$ mの極細繊維の水溶液に下記配合剤を添加し化粧水を作製した。従来の直径が数10 nmの繊維や数 $\mu$ mの極細繊維では、化粧する時に繊維によるざらつき感や刺激があった。

## 【0135】

従来繊維(比較例7)	86.5 w t %
極細繊維(比較例8)	86.5 w t %
グリセリン	5.0 w t %
アラニン	0.3 w t %
エタノール	8.0 w t %
パラ安息香酸エチル	0.2 w t %
合計	100.0 w t %

実施例11

ナノファイバー配合化粧水の例(2)

実施例5で作製した単繊維数平均直径が60 nmの0.10%ナノファイバー水溶液と市販資生堂製化粧水を下記配合でラボ攪拌機で3分混合し、ナノファイバー配合の化粧水を作製した。従来の直径が数10 nmの繊維や数 $\mu$ mの極細繊維では、化粧する時に繊維によるざらつき感や刺激があったが、ナノファイバーの場合は違和感がなく自然な感じの

使用感であった。ナノファイバーを配合することによって、化粧もちが向上し、また、汗による流れが防止でき、化粧もちも向上した。またナノファイバーの交絡による孔径は小さいため保湿性が良好で、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。

## 【0136】

0.10%ナノファイバー	10wt%
ザ・スキンケア ハイドロバランシングソフナー	90wt%
合計	100wt%

## 実施例 12

## ナノファイバー配合乳液の例 (1)

実施例 5 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm のナノファイバー 0.10% 水溶液に下記配合剤を添加し乳液を作製した。ナノファイバー、レシチン、プロピレングリコールと純水を入れ攪拌し A 液とする。カルボキシビニルポリマーをエタノールアミンの一部で中和し B 液とする。ステアリン酸、モノステアリン酸グリセリン、セタール、流動パラフィン、スクワランなどの油成分を 80℃ で混合し C 液とする。A 液に残りのエタノールアミンを添加し 80℃ で混合後、油成分の C 液を混合し乳化し、更に B 液を加え粘度を調整し、ナノファイバー配合の乳液を得た。ナノファイバー配合乳液は均一分散性や長期安定性が良好な乳液であった。また、肌への違和感がなく自然な感じの使用感であった。該化粧品は肌荒れ改善や汗による流れがなく化粧もちが良好であった。

## 【0137】

0.10%ナノファイバー水	10.0wt%
トリエタノールアミン	1.4wt%
レシチン	0.2wt%
プロピレングリコール	8.3wt%
パラ安息香酸メチル	0.2wt%
1%カルボキシビニルポリマー	20.0wt%
ステアリン酸	2.6wt%
モノステアリン酸グリセリン	1.0wt%
セタール	1.0wt%
流動パラフィン	8.0wt%
スクワラン	1.0wt%
純水	46.3wt%
合計	100.0wt%

## 実施例 13

## ナノファイバー配合乳液の例 (2)

実施例 5 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm の 0.10% ナノファイバー水溶液と市販資生堂製乳液を下記配合でラボ攪拌機で 15 分混合し、ナノファイバー配合の乳液を作製した。ナノファイバーの場合は違和感がなく自然な感じの乳液になった。ナノファイバーによる密閉力で、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。また、ナノファイバーを配合することによって、汗による流れが防止でき、化粧もちも向上した。

## 【0138】

0.1%ナノファイバー配合ゲル構造物	10wt%
ザ・スキンケア ナイトエッセンシャルモイスチャーライザー	90wt%
合計	100wt%

## 実施例 14

## ナノファイバー配合ファンデーションの例

下記 A 群配合剤を 80℃ で高速ラボ攪拌機で均一になるまで混合する。B 群も 80℃ で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合する。B 群配合剤を A 群に混合し乳化する。乳化した液に 実施例 4 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm のナノファイバー 1.0% 水溶液を均一になるまで混合後冷却し、ナノファイバー配合ファンデーションを得た。ナノファイバー配合ファンデーション場合は違和感がなく、塗布時の滑りが良好で、肌のしわや

しわスジなどへもなじみ密着性が良好である。また、使用時の感触も繊維の程良い通気性と多数本のナノファイバーによる密閉力による保湿性のバランスが良好である。従来の繊維や無機粒子ではこのようなバランスが困難であった。また、該ファンデーションは繊維の密着力や保水性、保湿性、通気性などの効果により化粧もちが良好であり、汗による流れの抵抗も大きかった。

## 【0139】

A 群	1. 0%ナノファイバー水溶液	10.0 wt %
	プロピレングリコール	5.0 wt %
	ブチルグリコール	8.0 wt %
	カルボキシビニルポリマー	0.3 wt %
	トリエチールアミン	0.5 wt %
	メチルパラベン	0.1 wt %
	酸化チタン微粒子	6.0 wt %
	タルク	1.5 wt %
	ベンガラ	1.5 wt %
	酸化鉄	1.0 wt %
B 群	純水	42.4 wt %
	ステアリン酸	2.6 wt %
	ミリスチン酸オクチルドデシル	10.0 wt %
	セタール	1.0 wt %
	モノステアリン酸グリセリン	2.0 wt %
	流動パラフィン	6.0 wt %
	スクワラン	2.0 wt %
	プロピレンパラベン	0.1 wt %
	合計	100.0 wt %

## 実施例 15

ナノファイバー配合油性クリームの場合

実施例 4 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm のナノファイバー 1.0% 水溶液に下記配合剤を添加し 40℃ で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合し、ナノファイバー配合の油性クリームを作製した。ナノファイバーの場合は違和感がなく、塗布時の滑りが良好で感触が良好であった。該クリームは肌のしっとり感が良好で汗による流れがなく化粧もちが良好であった。

## 【0140】

1. 0%ナノファイバー水	10.0 wt %
セタノール	5.0 wt %
ラノリン	5.0 wt %
ミリスチン酸プロピル	10.0 wt %
流動パラフィン	27.0 wt %
ワセリン	10.0 wt %
親油性界面活性剤	4.0 wt %
親水性界面活性剤	4.0 wt %
パラフィン	1.0 wt %
純水	24.0 wt %
合計	100.0 wt %

## 実施例 16

ナノファイバー配合パックの場合

実施例 1 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm のナノファイバー 10% ゲル構造物に下記配合剤を添加し 40℃ で低速ラボ攪拌機で均一になるまで混合し、ナノファイバー配合のパックを作製した。ナノファイバーの場合は違和感がなく、塗布時の滑りが良好で感触が良好であった。また、パック中のナノファイバーが肌のしわスジ内にも入り込み、ス

ジ内の取れにくい汚れや脂肪成分なども除去できさっぱり感があり、肌にツヤがでる効果がある。また、該汚れや脂肪分除去後に肌への保湿や栄養分供給（各種栄養成分の添加が可能）によって肌の荒れ防止や肌の回復に効果がある。更に、肌全体に保湿、保水効果があり、肌にしっとり感と潤いを与える。これらの効果は従来の繊維では得られなかった。また、配合されたパック中の平均直径が $0.02\mu\text{m}$ 酸化チタン微粒子を少量スライドガラスに採取し観察したところ、酸化チタンの凝集はなく微細に分散されていた。

#### 【0141】

10%ナノファイバー配合ゲル構造物	20.0wt%
プロピレングリコール	5.0wt%
グリセリン	5.0wt%
ベントナイト	2.0wt%
酸化チタン微粒子	1.0wt%
純水	67.0wt%
合計	100.0wt%

#### 実施例17

ナノファイバー配合乳液で乳液中直接叩解方法の例

実施例1で得られた水分率100%のナノファイバー集合体短繊維1.6g（乾燥時0.8g）を採取し、実施例13で用いた市販の資生堂製乳液を499.5gを添加し、(1)ラボミキサーで6000rpmで5分間分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過した乳液を得た。(3)ステンレス金網上のナノファイバーを乳液に戻しさらに(1)(2)の操作を7回繰り返した。この操作によって、約0.1%濃度のナノファイバー配合乳液を得た。該乳液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.12%であった。さらに乳液を添加し0.10%濃度のナノファイバー配合乳液を調整した。

#### 【0142】

実施例13と同様にナノファイバーの場合は違和感がなく自然な感じの使用感であった。ナノファイバーによる密閉力で、化粧使用後の肌のしっとり感が向上した。また、ナノファイバーを配合することによって、汗による流れが防止でき、化粧もちも向上した。

#### 【0143】

ナノファイバー集合体短繊維	0.1wt%
ザ・スキンケア ハイドロバランシングソフナー	99.9wt%
合計	100.0wt%

#### 実施例18、19

ナノファイバー配合の有機溶媒溶液例

実施例1で得られた水分率100%ナノファイバー集合体短繊維を50℃で12時間乾燥し、0.8gを下記溶媒：エタノール（実施例18）、トルエン（実施例19）499.5gに投入し、(1)ラボミキサーで6000rpmで10分間溶媒中で直接混合分散し、(2)50メッシュのステンレス金網で濾過し有機溶媒溶液を得た。(3)ステンレス金网上的ナノファイバーを有機溶媒溶液に戻しさらに(1)(2)の操作を7回繰り返した。この操作によって、約0.1%濃度のナノファイバー溶媒中で直接を得た。該溶液をバットに10gとり、乾燥機中で水分を蒸発させ、繊維濃度を測定したところ、0.11%であった。さらに有機溶媒を添加し0.10%濃度のナノファイバー有機溶媒溶液を調整した。該溶液中のナノファイバーは有機溶媒中でよく分散し、実施例のSEM観察による評価の結果、単繊維数平均直径は $\phi\text{m}$ は、各々60.6nm（実施例18）、62.2nm（実施例19）であり、単繊維比率の和Paは両実施例とも100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは、各々64.3%（実施例18）、62.85（実施例19）であり、有機溶媒中で叩解しても、実施例1の水中の叩解と同様なフィブリル化の効果が得られた。

#### 【0144】

ナノファイバー配合エタノール溶液は化粧品や塗料に、ナノファイバー配合トルエン溶液は塗料や接着剤用に使用される。



## 【0145】

ナノファイバー集合体短繊維	0.1 wt %
エタノール (実施例 18)	99.9 wt %
トルエン (実施例 19)	99.9 wt %
合計	100.0 wt %

## 実施例 20

## ナノファイバー配合溶液の溶媒置換例

実施例 1 で作製した単繊維数平均直径が 60 nm のナノファイバー 10 % ゲル構造物 (水分率 9 倍 = 900 %) を水分率 1 倍 (100 %) まで脱水したゲル構造物 200 g を採取しエタノール 800 g に入れ、ラボ攪拌機で 6000 rpm で 15 分間攪拌する。溶媒率が 1 倍 (100 %) まで脱水し、繊維の約 8 倍量のエタノールに才投入しボ攪拌機で 6000 rpm で 15 分間攪拌する。こ操作を 5 回繰り返す、残存水分率を 0.1 % 以下にしたナノファイバー配合のエタノール溶液 1000 g を得た (エタノールの残存率は用途によって溶媒置換の回数で制御可能)。この方法によって、溶媒を水からエタノール溶媒によって溶媒置換の回数で制御可能)。この方法によって、溶媒を水からエタノール溶媒に置換することができた。本方法はナノファイバーが有機溶媒の種類によって凝集し易い時、ナノファイバーの分散、凝集状態を確認しながら溶媒置換が可能で、有機溶媒への相溶性がやや良くないナノファイバーの均一分散化に適している。

## 【0146】

## 実施例 21

## ナノファイバー配合塗料の例

実施例 20 で得られたナノファイバー配合のトルエン溶液 300 g と溶媒がトルエンの市販ウレタン系塗料 300 g をラボニーダーで 120 rpm の条件で 30℃×30 分間攪拌し、ナノファイバー配合の塗料を得た。得られた塗料は、刷毛による塗布時の伸びがよく、塗布加工がし易い。塗布後の塗料のツヤがよく、表面も繊維を添加してあっても従来繊維と異なり表面が滑らかである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0147】

【図 1】 ナノファイバーの原糸となる「高分子アロイ繊維」用紡糸機の一例を示す概略図である。

【図 2】 実施例 1 の高分子アロイ繊維の横断面の繊維の形状の一例を示す TEM 写真である。

## 【符号の説明】

## 【0148】

- 1: ホッパー
- 2: 熔融部
- 3: スピンブロック
- 4: 紡糸パック
- 5: 口金
- 6: チムニー
- 7: 糸条
- 8: 集束給油ガイド
- 9: 第 1 引取ローラー
- 10: 第 2 引取ローラー
- 11: 巻取機

【書類名】 図面  
【図 1】

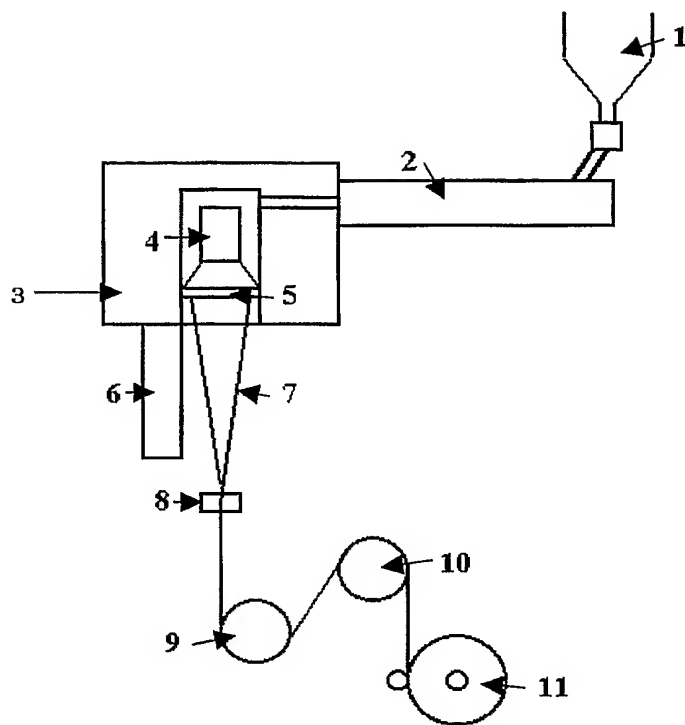


図 1 高分子アロイ繊維用紡糸機

【図 2】

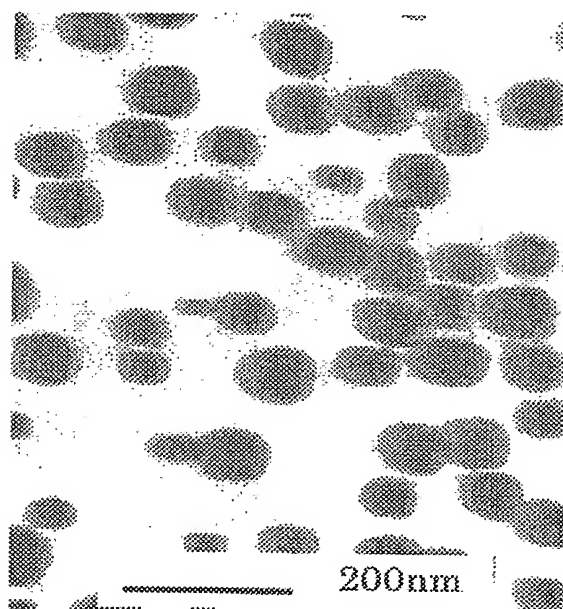


図 2 高分子アロイ繊維の横断面 TEM 写真

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一分散性や分散の長期安定性に優れ、しかも化粧品として優れた特性を有する配合溶液、乳液およびゲル化物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性高分子からなり、数平均による単繊維の直径が  $1 \sim 200 \text{ nm}$ 、該単繊維比率の和  $P_a$  が  $60\%$  以上の範囲である繊維、および溶媒を含むことを特徴とする配合溶液、乳液、ゲル状物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 2 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社